



TECHNISCHE
UNIVERSITÄT
DARMSTADT

Untersuchung des adaptiven Benetzungsverhalten von quellbaren Poly-*N*-isopropylacrylamid Bürsten auf planaren Oberflächen

Vom Fachbereich Chemie
der Technischen Universität Darmstadt

zur Erlangung des Grades
Doctor rerum naturalium
(Dr. rer. nat.)

Dissertation
von

M. SC. BEATRICE ALEXANDRA FICKEL

aus Diemrich

Erstgutachter:

Prof. Dr. Markus Biesalski

Zweitgutachter:

Prof. Dr. Annette Andrieu-Brunsen

Darmstadt 2021

Tag der Einreichung:

21. Mai 2021

Tag der mündlichen Prüfung:

8. Juli 2021

Fickel, Beatrice Alexandra: Untersuchung des adaptiven Benetzungsverhalten von quellbaren Poly-*N*-isopropylacrylamid Bürsten auf planaren Oberflächen

Darmstadt, Technische Universität Darmstadt, 2021

URN: urn:nbn:de:tuda-tuprints-191401

Tag der mündlichen Prüfung: 08.07.2021

Veröffentlicht unter CC BY-SA 4.0 International:
<https://creativecommons.org/licenses/by-sa/4.0/>

Die vorliegende Arbeit wurde im Zeitraum vom 01. September 2016 bis zum 30. Juni 2020 im Arbeitskreis unter der Leitung von Herr Prof. Dr. Markus Biesalski am Ernst-Berl-Institut für Technische Chemie und Makromolekulare Chemie der Technischen Universität Darmstadt durchgeführt.

Teile dieser Arbeit wurden bereits veröffentlicht oder auf Tagungen präsentiert:

Veröffentlichung: **B.Fickel**, N.Postulka, M.Hartmann, D.Gründing, M.Nau, T.Meckel, M.Biesalski: „Changes of meniscus shapes and capillary rise under hypergravity“, *Colloids Surf. A Physiochem. Eng. Asp.*, **2021**, 610, 125688.

Preprint: M.Fricke, **B.Fickel**, M.Hartmann, D.Gründing, M.Biesalski, D.Bothe: „A geometry-based model for spreading drops applied to drops on a silicon wafer and a swellable polymer brush film“, **2020**. - [arXiv:2003.04914]

Poster: **B.Fickel**, M. Biesalski: „Wetting and transport on swellable, surface-immobilized polymer brush-network systems“, ACS Spring '19, **2019**, Orlando, USA.

Funded by the Deutsche Forschungsgemeinschaft (DFG, German Research Foundation) within the Collaborative Research Center 1194 „Interaction of Transport and Wetting Processes“-Project-ID 265191195.



**Interaction between
Transport and Wetting Processes**

Danksagung

Mein besonderer Dank gilt Prof. Dr. Markus Biesalski für das mir entgegengebrachte Vertrauen, die herzliche Aufnahme im Arbeitskreis, die ständige Hilfsbereitschaft und die zahlreichen konstruktiven Anregungen.

Ein weiterer Dank gilt Prof. Dr. Annette Andrieu-Brunsen und ihrer Arbeitsgruppe für die große Hilfsbereitschaft und die stets angenehme und freundliche Zusammenarbeit, wie auch für die Übernahme des Korreferats.

Einen besonderen Dank möchte ich an Alena Bell, Benedikt Pollicino, Michael Heinz, Dr. Maximilian Hartmann, Dr. Mathis Fricke, Kai Schweikert und Dr. Christian Dietz für ihre Geduld und die freudige und konstruktive Kooperation aussprechen. Des Weiteren möchte ich mich bei Dr. Jonas Kind, Dr. Ramsia Geissler, Dr. Mathias Diefenbach, den Arbeitskreisen Gallei und Rehan, sowie bei allen Beteiligten des Sonderforschungsbereiches 1194 für ihre stetige Unterstützung bedanken. Des Weiteren danke ich Dr. Tobias Meckel, Dr. Markus Langhans und Dr. Robert Lehn für die Unterstützung bei den Fluoreszenz-mikroskopischen Aufnahmen.

Zudem möchte ich mich bei Vanessa Schmidt und Bärbel Webert für die administrative Unterstützung sowie bei Martina Ewald und Heike Herbert für die Unterstützung bei technischen oder analytischen Fragestellungen bedanken. Ebenso möchte ich meinen Dank an allen ehemaligen und noch aktiven Mitgliedern des Arbeitskreises für die spaßige und konstruktive Arbeitsatmosphäre richten.

Ferner danke ich meinen Praktikanten und Bachelor Denise Eryildirim, Gianluca Pohl, Frank Hartmann und Jan-Lukas Schäfer.

Nicht weil Dinge schwierig sind, wagen wir sie nicht,
sondern weil wir sie nicht wagen, sind sie schwierig.

Seneca

Abstract

With the research and development of miniaturised technologies, the controllable wettability of surfaces for microfluidic modules as well as in medical diagnostics in the pico- to microlitre range is becoming increasingly important. In particular, the use of stimuli-responsive polymer brushes, with their unusual behavioural pattern and systems whose properties can be modified by structural modification (brush/network) or by additional chemical variation to form multi-responsive systems are of interest for the creation of gradient surfaces. At the beginning of this work, the influence of swelling phenomena caused by solvents and their vapour phase on the dynamic wetting of flexible, adaptive and switchable swellable polymer systems, such as poly-*N*-isopropylacrylamide brushes/networks, was largely unknown.

For this purpose, concentrated polymer brushes of maximum molar mass were realised by surface-initiated atom transfer radical polymerisation by grafting-from. These showed a strong basic stretching of the polymer chains of 40% of the contour length. The system under consideration showed no causal relationship between the degree of swelling or wetting behaviour and the molar mass of the bonded polymer brushes when the relative humidity and layer thickness were varied. Due to the decrease of the water vapour diffusion resistance with increasing RH for hydrophilic polymers, a molar mass-dependent difference in water incorporation with increasing humidity was observed in absolute terms. However, the ratio of absorbed water to polymer segment remains constant with increasing molar mass. It was found that the PNIPAm brushes reached a maximum elongation of 47% (90% rH) with increasing relative humidity. Comparing this course to the schematic course of the sorption isotherm of an organic polymer indicates that in the case of the present concentrated PNIPAm brushes a maximum degree of swelling of 1.2 with on average 47% stretching of the brush cannot be exceeded by water vapour absorption, whereas a stretching of 65% was observed under solvent influence.

The wetting behaviour of the three-phase contact line and the associated radius of a lying drop as a function of time at different relative humidities showed, compared to the uncoated reference substrate, a highly dynamic behaviour on PNIPAm coated substrates in all wetting profiles. Those finite drop radii are reached with a clear delay at the same drop volume and thus show a significantly slower spreading behaviour independent of the relative humidity. Contrary to the assumption, it turned out that Tanner's law does not apply and the significantly slower spreading cannot be described exclusively by the equilibrium state of the applied droplet on PNIPAm brushes. In this context, numerical approximations and application of the experimentally determined capillary number as a function of the contact angle showed that the slower spreading process is determined by the imbibition/swelling forces acting in addition to the capillary pressure. Measurements in a quasi-steady state confirmed the assumption of the influence of swelling forces and imbibition processes by observing capillaries coated with PNIPAm brushes, which showed much lower capillary forces than expected. Thus, it could be shown that the partial wetting of a fluid droplet on PNIPAm brushes can be divided into four regimes:

- I initial contact of the fluid droplet
- II capillary pressure
- III swelling/imbibition processes
- IV evaporation.

In conclusion, it can be stated that, assuming a constant ratio between the amount of water absorbed and the polymer segment, the molar mass is not a suitable parameter to modulate transport by variation, for example.

Similarly, a colour-peaking radius beyond the three-phase contactline was observed around the applied droplet. Investigation of the observed coloured area beyond the three-phase contact line showed

that it is a precursor film caused by imbibition and can be divided into two regimes in a range of $91.9\text{ }\mu\text{m}$:

- (I) **Imbibition**: with increasing proximity to the applied fluid,
- (II) **Humidity swelling**: with increasing distance from the applied fluid.

The polymer brushes close to the droplets at the three-phase boundary, on the other hand, showed a stretching in the opposite direction to the entropy, which therefore forms a bridge to the fluid-gas contact line of the droplet and, in combination with investigations on the stick-slip behaviour, refers to the bridge effect postulated by COHEN-STUART *et al.* Furthermore, it could be shown that fine structures can be produced by adjacent polymer brushes in contact and polymer networks a gradient surface with directed fluid flow.

Abkürzungsverzeichnis

AFM	<i>atomic force microscopy</i> , engl. Rasterkraftmikroskopie
APTES	3-Aminopropyltriethoxysilan
Äq.	Äquivalente
ATR	<i>attenuated total reflection</i> , engl.
ATRP	Atom Transfer Radikal Polymerisation
Bo	Bondzahl
BP	Benzophenon
bzw.	beziehungsweise
Ca	Kapillarzahl
CA	<i>contact angle</i> , engl. Kontaktwinkel
CDCl ₃	Deuteriochloroform
δ	chemische Verschiebung in ppm (NMR)
Δ	relative Phasenverschiebung (Ellipsometrie)
d	Schichtdicke (Ellipsometrie)
\bar{D}	Dispersität
DAFI	<i>drop adhesion force instrument</i> , engl.
DCM	Dichlormethan
DENISE	<i>drop of evolution: impact, imbibition, spreading, evaporation</i> , engl.
DMF	Dimethylformamid
DMSO	Dimethylsulfoxid
ϕ	Einfallswinkel (Ellipsometrie)
<i>et al.</i>	<i>et alii</i> , lat. und andere
EtOH	Ethanol
FAS	(2-(Perfluorohexyl)ethyl]-trimethoxysilan
FITC	Fluoresceinisothiocyanat
g	Erdbeschleunigung bzw. Gramm
GPC	Gelpermeationschromatographie
HILO	<i>highly inclined and laminated optical</i> , engl.
ICEMA	2-Isocyanatoethylmethacrylat
IRRAS	Infrarot-Reflexions-Absorptions-Spektroskopie
J	skalare Kopplung (NMR)
λ	Wellenlänge
LCST	lower critical solution temperature, engl. Untere Kritische Lösungstemperatur
M_N	zahlenmittlere Molmasse
MEMS	Mikro-Elektro-Mechanisches System
μ TAS	Mikrototal-Analyse-Systeme
MIS	6-Methylisocytosin
NB-UPyA	Nitrobenzylureidopyrimidinacrylat
NIPAm	N-Isopropylacrylamid
NMR	<i>nuclear magnetic resonance</i> , engl. Kernspinresonanzspektroskopie
<i>p. a.</i>	<i>per analysis</i> , lat. zur Analyse
PNIPAm	Poly- <i>N</i> -isopropylacrylamid

RGB	Rot-Grün-Blau
rH	<i>relative humidity</i> , engl. Relative Luftfeuchtigkeit
RMSE	<i>root mean square error</i> , engl. Wurzel des mittleren Fehlerquadrats
S	Sprenitkoeffizient
SAM	<i>self-assembled monolayer</i> , engl. selbst-anordnende Monolage
SI-ATRP	<i>surface-initiated</i> , engl. oberflächengebundene ATRP
SiO _x	Siliziumoxid
SMD	<i>single-molecule detection</i> , engl.
SPMK	3-Sulfopropylmethacrylatkaliumsalz
θ	makroskopischer Kontaktwinkel
θ_m	mikroskopischer Kontaktwinkel
THF	Tetrahydrofuran
UPyA	Ureidopyrimidinacrylat
UV	ultraviolettes Licht

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
1.1	Quellbare Oberflächenfilme	3
1.2	dynamische Benetzung quellbarer Polymerfilme	6
1.3	Gradientenoberflächen	9
2	Motivation und Zielsetzung	11
3	Theoretische Grundlagen statischer und dynamischer Benetzung	15
3.1	Allgemeine Grundlagen der Benetzung	15
3.2	Dynamische Benetzungsvorgänge	17
3.3	Benetzung chemischer Gradienten	19
4	Methoden	21
4.1	Kontaktwinkel-Goniometrie	21
4.1.1	Aufbau zur Kontaktwinkelbestimmung	21
4.1.2	Kontaktwinkelbestimmung	22
4.1.3	Kontaktwinkelbestimmung mittels automatisiertem Drop of Evolution Algorithmus	23
4.2	Ellipsometrie	24
4.2.1	Theoretische Grundlagen der Ellipsometrie	24
4.2.2	Nullellipsometrie in externer Reflexion	26
4.2.3	Quellungsmessungen mittels Ellipsometrie	27
5	Darstellung oberflächengebundener Polymerfilme	29
5.1	Synthese und Anbindung	29
5.1.1	Synthese des amid-basierten Modellinitiators (3)	29
5.1.2	Synthese des oberflächengebundenen Initiators (6)	30
5.1.3	Oberflächen Immobilisierung des Initiators 6	30
5.1.4	Synthese des vernetzbaren Monomers NB-UPyA	33
5.2	Darstellung von oberflächengebundener Polymerbürsten	34
5.2.1	Atom Transfer Radikalpolymerisation von NIPAm in DMF	34
5.2.2	Atom Transfer Radikalpolymerisation von NIPAm in Wasser	37
5.2.3	Atom Transfer Radikalpolymerisation von NIPAm in DMF/Wasser	39
5.3	Oberflächengebundene Poly- <i>N</i> -isopropylacrylamid-co-UPyA Netzwerke	43
5.3.1	Darstellung von oberflächengebundenem Poly- <i>N</i> -isopropylacrylamid-co-UPyA	43
5.3.2	Betrachtung der Benetzung einer polymeren Gradientenoberfläche	45
5.4	Fazit	47
6	Quellung von oberflächengebundenen Polymerbürsten	49
6.1	Quellung von oberflächengebundenen Polymerbürsten in feuchter Luft	49
6.2	Quellung von oberflächengebundenen Polymerbürsten im Lösungsmittel	56
6.3	Fazit	58
7	Benetzung von oberflächengebundenen Polymerbürsten	61
7.1	Benetzungsverhalten unbeschichteter Referenzsubstrate in variierender Umgebungsfeuchte	61
7.2	Benetzung von oberflächengebundener Poly- <i>N</i> -isopropylacrylamid-Bürsten	63
7.3	Benetzungsverhalten in Abhängigkeit von der Schichtdicke bei konstanter rel. Luftfeuchte	67

7.4	Benetzungsverhalten in Abhängigkeit der rel. Luftfeuchte bei konstanter Schichtdicke .	72
7.5	Ermittlung eines viskosen Benetzungsverhalten nach TANNER	76
7.6	Betrachtung des Spreitprozesses mittels mathematischer Modellierung	78
7.7	Fazit	81
7.8	Exkurs: Benetzung im quasi-stationären Zustand	84
8	Imbibition	91
8.1	Untersuchung des Imbibitionsradius mittels Interferometrie	93
8.1.1	Untersuchung der Verdampfung von Wasser auf Poly- <i>N</i> -isopropylacrylamid Bürsten	94
8.2	Untersuchung des Imbibitionsradius mittels Rasterkraftmikroskopie	96
8.2.1	Brückeneffekt	99
8.3	Fazit	101
9	Zusammenfassung	103
10	Experimenteller Teil	107
10.1	Allgemeine Arbeitstechniken	107
10.2	Charakterisierung und Analytik der Verbindungen	108
10.3	Chemikalien	110
10.4	Materialien	110
10.5	Synthesevorschriften und analytische Daten	111
10.5.1	Darstellung niedermolekularer Verbindungen	111
10.5.2	Immobilisierung niedermolekularer Verbindungen auf Oberflächen	112
10.5.3	Polymerisation von <i>N</i> -Isopropylacrylamid auf planaren Substraten	113
10.5.4	Polymerisation von <i>N</i> -Isopropylacrylamid-co-NB-UPyA auf planaren Oberflächen	115
	Literaturverzeichnis	117

1 Einleitung

Benetzungsprozesse von Oberflächen sind in Natur und Technik allgegenwärtig und spielen eine entscheidende Rolle in der Druck- oder Beschichtungstechnik, bei Schmierprozessen, in der Wasserreinigung, bei Phasenwechsel-Wärmeübertragungsprozessen, der Energiespeicherung oder der Erschließung neuer technologischer Bereiche wie der Mikrofluidik und Lab-on-a-Chip-Technologien eine wesentliche Rolle.¹⁻³ Die Benetzbarkeit der Oberfläche mit einem Fluid hängt dabei stark von der Oberflächenenergie und somit den Oberflächeneigenschaften (Chemie und Mikrostruktur) des Materials ab.

Mit der Erforschung und Entwicklung von miniaturisierten Technologien gewinnen Lab-on-a-Chip- oder Mikrototal-Analyse-Systeme (μ TAS) zunehmend an Bedeutung als mikrofluidische Module zum Transport von Flüssigkeitsmengen weniger Piko- bis Mikroliter.⁴ Insbesondere in der medizinischen Diagnostik sind Oberflächenmodifizierungen zur Entwicklung atoxischer, selektiver, biochemischer Sensoren von Interesse.⁵ Hierbei entwickelt sich die anwendungsorientierte Funktionalisierung von Oberflächen von statischen Beschichtungen hin zu stimuli-responsiven Funktionalisierungen,⁶ sogenannte intelligente Polymere, welche durch Änderung ihrer physikalischen und chemischen Eigenschaften reversibel auf äußere Faktoren wie beispielsweise Temperatur, pH-Wert, Licht, Magnetismus oder Feuchtigkeit reagieren und deren Oberflächen-spezifische Eigenschaften unter anderem durch die molekularen sowie supramolekularen Strukturen der aufgetragenen Makromoleküle bestimmt wird. Eine solche strukturelle Modifikation stellen Polymerbürsten und oberflächengebundene Polymernetzwerke dar (siehe Abbildung 1.1), welche bereits heute Anwendung in schaltbaren Membransystemen, als Aktuatoren, in der biologischen Chromatography oder zur kontrollierten Wirkstofffreisetzung finden.⁷ Ebenso war es kürzlich möglich, einen stimuli-responsiven Aktuator mittels 4D Druck zu realisieren.⁸

Als Polymerbürsten werden hoch geordnete oberflächengebundene Polymerketten, welche aufgrund sterisch bedingter intramolekularer Abstoßung der Ketten eine maximale Streckung und somit eine Bürsten ähnliche Konformation aufweisen, bezeichnet.⁹⁻¹¹ Hingegen führen niedrigere Pfropfdichten zu als Pilz bzw. Pfannkuchen bezeichnete Konformationen.^{10, 12, 13}

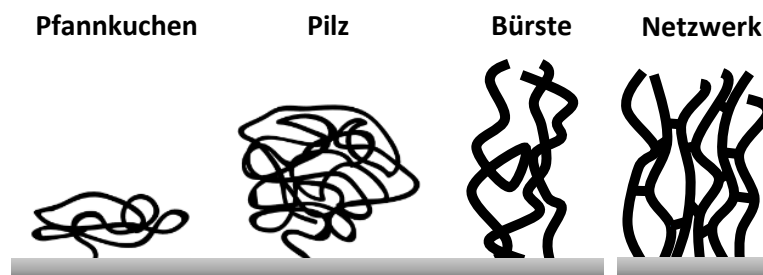


Abbildung 1.1: Schematische Darstellung der Oberflächen-immobilisierten Polymerkonformationen.

Die Anbindung von Polymerketten zur Erzeugung von Polymerbürsten kann zum einen mittels *grafting-to* Ansatz nicht-kovalent über Physisorption¹⁴⁻¹⁶ oder kovalent über Chemisorption^{17, 18} erfolgen. Da bei diesem Verfahren vorgefertigte Polymerketten definierter Länge auf dem Substrat adhärirt werden, behindern sterische intermolekulare Abstoßungen zwischen den Polymerketten eine dichte Anlagerung und führen zu weniger dicht gepackten Strukturen. Zusätzlich verringert sich mit steigendem Molekulargewicht der Polymerketten die Affinität der Anbindung an das Substrat.

Eine Alternative zu den thermodynamischen und kinetischen Limitierungen des *grafting-to* Ansatzes stellt der von HAMANN und LAIBLE^{19,20} erstmals 1975 beschriebene *grafting-from* Ansatz dar. Durch eine direkte auf der Oberfläche initiierte Polymerisation konnten weit aus höhere Pfropfdichten erreicht werden als über Chemi- bzw. Physisorption. Die Übertragung der kontrollierten quasi-lebenden, radikalischen Polymerisation auf die Oberfläche, insbesondere die oberflächeninitiierte Atomtransfer-Radikalpolymerisation (SI-ATRP), ermöglichte erstmals definierte Polymerbürsten beliebiger Schichtdicke, Pfropfdichte und chemischer Zusammensetzung ((Block-)Copolymere) mit geringen Dispersitäten von 1.1-1.4 zu realisieren.

Grundvoraussetzung isotroper und homogener Polymerbürsten ist ein chemisorbierter Initiator, welcher durch intra- und intermolekulare Wechselwirkung eine besonders dichte Packung unter Ausbildung einer monomolekularen Schicht eingeht. Dabei etablierten sich monochlorsilan funktionalisierte Adsorbaten für planare Silizium^{7,21} basierte Substrate zur Polymerisation von stimuli-responsiven Polymeren.

Eine weitere strukturelle Möglichkeit zur Modifikation der Oberflächeneigenschaften sind dreidimensional über kovalente oder nicht-kovalente Wechselwirkungen miteinander verknüpfte Polymerketten, sogenannte Polymernetzwerke.²² Insbesondere die *in situ* selektive lokale Photovernetzung von Polymerketten, basierend auf der C-H-Insertion photo-reaktiver Comonomere in den Polymerbürsten, ist für die gezielte Funktionalisierung von Oberflächen von Interesse. Eine etablierte Methode ist die erstmals von PRUKER *et al.*²³ beschriebene intra- und intermolekulare Vernetzung von Polymerfilmen mit einem Substrat basierend auf Benzophenon,²⁴ dessen langlebiges Biradikal (120 μ s) zu einer hohen Vernetzungsdichte führt²⁵ (siehe Abbildung 1.2). Nachteilig ist jedoch die aus der hohen Vernetzungsdichte resultierende Steifigkeit des Polymernetzwerks. CUI *et al.*²⁶ gelang es, basierend auf einem photo-reaktiven Ureidopyrimidin-funktionalisiertem Acrylatmonomer durch reversible nicht-kovalent verknüpfte Vernetzungspunkte²⁷ ein flexibles, dynamisches und multiresponsives Hydrogel zu erzeugen. Die reversible Verknüpfung des Hydrogels über vier Wasserstoffbrückenbindungen²⁸ ermöglichten ihnen die Kombination thermischer, photo-responsiver und pH-responsiver Stimuli mit selbstheilenden Eigenschaften.²⁶

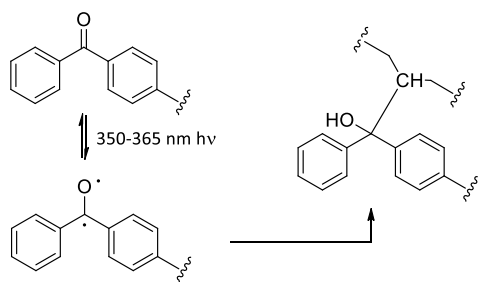
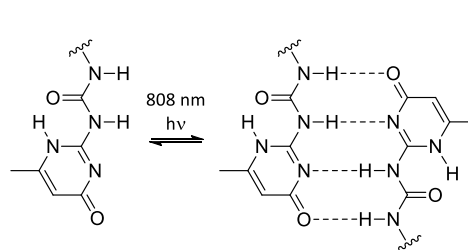
C-H-Insertion/Benzophenon

Wasserstoffbrückenbindung/Ureidopyrimidin


Abbildung 1.2: Schematische Darstellung *links* der C-H-Insertion von Benzophenon nach zuvoriger photoinduzierten Radikalbildung und *rechts* der reversiblen nicht-kovalenten Verknüpfung von Ureidopyrimidin mittels Wasserstoffbrückenbindungen.

Polydimethylsiloxan (PDMS) basierte Materialien gehören seit 1998, durch WHITESIDES *et al.*²⁹ beschrieben, zu den umfassend erforschten, mikrofluidischen Strukturen in der Forschung. Die stimuli-responsiven Eigenschaften, basierend auf einem nicht-responsiven aber biokompatiblen, transparenten Elastomer, werden bis heute durch Vernetzungsprozesse des Elastomers mit Partikel, Metallen oder Molekülen, unter anderem durch Bilschichtsystemen, generiert.⁴ Dem gegenüber steht die Entwicklung mikrofluidischer Systeme ausgehend von bereits stimuli-responsiven Monomeren und deren Modifikation zu multiresponsiven Systemen. Zu den bekanntesten und umfassend erforschten thermorespon-

siven Polymeren zählt das quellbare Poly(*N*-Isopropylacrylamid) (PNIPAm) mit einem physiologisch relevanten temperaturabhängigen Phasenübergang in wässriger Lösung bei 32°C.³⁰ Hierbei zeigt das Polymer eine inverse Löslichkeit und ändert reversibel mit steigender Temperatur seine Hydrophilie von einem gequollenen hydratisierten (hydrophil) in einen kollabierten dehydrierten Zustand (hydrophob).³¹ Ferner gelang es ALOSMANOV *et al.* durch Nutzung dieses Effektes mittels Anbindung von PNIPAm-Bürsten die Quell-Trocknungs-Eigenschaften von bakterieller Zellulose signifikant zu verbessern.³²

1.1 Quellbare Oberflächenfilme

Wie im vorherigen Abschnitt aufgezeigt werden konnte, sind stimuli-responsive polymerbasierte Oberflächenfilme von großem Interesse. Neben dem Stimulus als *Trigger* für eine Veränderung der polymeren Eigenschaften, reagieren Polymere auch durch den Kontakt mit Lösungsmitteln.

Hierbei wird zwischen attraktiven und repulsiven Wechselwirkungen des Polymers mit dem Lösungsmittel unterschieden. Überwiegen die repulsiven Wechselwirkung zwischen Lösungsmittel und Polymer die repulsiven Wechselwirkung zwischen den einzelnen Monomereinheiten im Polymer, so kollabiert dieses und ist unlöslich bzw. überwiegen die attraktiven Wechselwirkungen zum Lösungsmittel dominiert die sterische Hinderung der Monomereinheiten und das Polymer quillt.³³ Eine ideale Kettenkonfiguration wird hingegen nur erreicht, wenn die Wechselwirkung zwischen den einzelnen Monomereinheiten denen zwischen Lösungsmittel und Polymer entspricht (θ -Lösungsmittel). Folglich müssen zur Beschreibung des Quellverhaltens realer Polymerketten im Lösungsmittel ihre intra- und intermolekularen Wechselwirkungen betrachtet werden. Die MAYER- f -Funktion^{34,35} ($f(r)$) beschreibt in diesem Zusammenhang die Wahrscheinlichkeit eine Monomereinheit im Abstand r bei einer Temperatur T relativ zu dem nicht interagierenden System $U(r)$ aufzufinden mit der Boltzmannkonstante k_B :

$$f(r) = \exp \left[\frac{-U(r)}{k_B T} \right] - 1 \quad (1.1)$$

Unter Einbezug des ausgeschlossenen Volumens ν ergibt sich:

$$\nu = - \int f(r) dr = \int \left(1 - \exp \left[\frac{-U(r)}{k_B T} \right] \right) dr \quad (1.2)$$

Das ausgeschlossene Volumen lässt sich weiter als $\nu \approx b^2 d$ mit b als KUHN-Länge des Monomers und d der Durchmesser des KUHN-Segments beschreiben.^{36,37} Demnach kann die Löslichkeit eines Polymers in einem Lösungsmittel wie folgt unterteilt werden:

$v \approx b^2d$	v ist unabhängig von der Temperatur; Monomer-Monomer kann energetisch nicht von Monomer-Lösungsmittel unterschieden werden. (athermisches Lösungsmittel).
$0 < v < b^2d$	die Monomer-Monomer-Anziehung ist reduziert; Effekt bei niedrigeren Temperaturen höher (gutes Lösungsmittel).
$v = 0$	attraktive und repulsive Wechselwirkungen gleichen sich aus; Theta-Temperatur (Theta-Lösungsmittel)
$-b^2d < v < 0$	die Monomer-Lösungsmittel-Anziehung ist reduziert; (schlechtes Lösungsmittel)
$v \approx -b^2d$	das Polymer kollabiert vollständig (kein Lösungsmittel)

Die Freie Mischungsenthalpie von Polymerlösungen wird weiter durch das Gittermodell mittels der FLORY-HUGGINS-Gleichung^{38–42} beschrieben, dessen FLORY-HUGGINS-Wechselwirkungs-parameter χ die Wechselwirkungen zwischen Polymer und Lösungsmittel beschreibt.⁴³ Je kleiner dieser umso geeigneter ist das Lösungsmittel für das polymere System und umso höher ist die Gleichgewichtsquellung.⁴⁴

$$\Delta G_{\text{mix}} = RT[\ln(1 - \phi) + \phi + \chi\phi^2] \quad (1.3)$$

mit allgem. Gaskonstante R , abs. Temperatur T , Volumenanteil des Polymers ϕ , FLORY-HUGGINS-Wechselwirkungsparameter χ

Bei Kontakt mit einem Lösungsmittel, bei dem die attraktiven Wechselwirkungen des Polymers mit dem Lösungsmittel überwiegen, diffundiert, infolge der Affinität des Polymers zum Lösungsmittel, somit dieses in das polymere System ein und variiert der Abstand zum Substrat - die angebundene Polymerschicht quillt.⁴⁵ Ein Modell zur Beschreibung von solvatisierten Polymerbürsten stellt das von ALEXANDER und DE GENNES beschriebene *blob*-Modell⁴⁶ dar, welches die Vereinfachung eines Stufenfunktions-Volumenanteilsprofils monodisperser Ketten ist, und den Zusammenhang zwischen der Bürstenhöhe L , der Monomergröße a und der Pfropfdichte σ (siehe Gleichung 1.4) beschreibt sowie die lineare Abhängigkeit der Bürstenhöhe L vom Polymerisationsgrad N aufzeigt:

$$L \sim Na\sigma^{\frac{1}{3}} \quad (1.4)$$

Folglich ist die nanoskalige, räumliche Einschränkung der gestreckten Polymerketten der Grund für das beobachtete, gegenüber freien Polymerketten abweichende, Verhalten.

Das *blob*-Modell definiert dabei die Gleichgewichtshöhe als gleichmäßige Streckung aller getropfter Ketten, deren Kettenenden mit Höhe der Schichtdicke der Polymerbürste enden. Theoretische Arbeiten von LAI *et al.*⁴⁷ und spätere experimentelle Betrachtungen von YAMAMOTO *et al.*⁴⁸ zeigten allerdings auf, dass die von ALEXANDER und DE GENNES beschriebene lineare Abhängigkeit (siehe Gleichung 1.4) nur im Falle von *semi-dilute* Polymerbürsten mit niedrigen bis mittleren Pfropfdichten einen Exponenten von $\frac{1}{3}$ aufweisen, welcher für höhere Pfropfdichten ($0.4-0.7$ Ketten/nm²) im sogenannten *concentrated* Polymerbürsten Regime einen Wert von $\frac{3}{5}$ annimmt.^{47,49} Aufgrund der diesem Modell zugrundeliegenden Annahmen können keine weiteren Aussagen über die tatsächlichen Konformationen der Polymerketten oder der Segmentdichte im Inneren des Polymerfilms getroffen werden. Numerische Berechnungen mittels selbstkonsistente Feldtheorie⁵⁰ (SCF-Modell) ermöglichten erstmals detaillierte Beschreibungen oberflächengebundener Polymerbürsten und zeigten einen parabolischen Verlauf der Monomerichte, sowie ein minimales Fluktuieren, um die ideale Konfiguration, bei stark gestreckter Ketten auf.^{51–54} Basierend auf der Annahme der selbstkonsistenten Feldtheorie,

welche die Gleichgewichtshöhe als gleichmäßige Streckung verwirft und die einzelnen Wechselwirkungen als selbstkonsistentes ortsunabhängiges Potenzial betrachtet - die Kettenenden sind beliebig verteilt⁵⁰ -, verläuft demnach das Segmentdichteprofil stark gestreckter Polymerbürsten in einem guten Lösungsmittel parabolisch (siehe Abbildung 1.3).

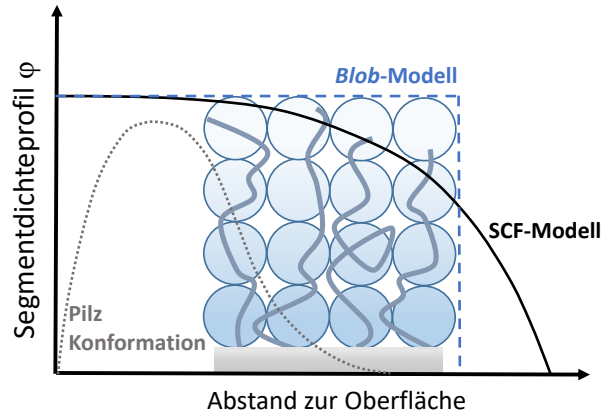


Abbildung 1.3: Vergleich des Blob-Modells, der Pilz Konformation und dem SCF-Modell anhand der schematischen Darstellung des Segmentdichteprofiles als Funktion des Abstandes zum Substrat.

Die Dicke der gequollenen Schicht ist bei neutralen Bürsten demnach das Resultat des Gleichgewichts zwischen dem durch das Fluid ausgeübten osmotischen Druck und der entropischen Elastizität der Ketten bei Streckung.⁵⁵ Vor allem thermoresponsive neutrale Polymerbürsten wie PNIPAm wurden auf diesen Effekt hin untersucht. Dabei wurde ausschließlich das temperaturabhängige Quellverhalten von PNIPAm Bürsten beim Übergang vom hydrophilen zum hydrophoben Zustand betrachtet.⁵⁶ Es konnte entgegengesetzt der allgemeinen Auffassung kein scharfer Übergang bei 32 °C beobachtet werden, sondern es zeigte sich ein gradientenartiger Verlauf der Entnetzung ab 27 °C.⁵⁷

Indessen wird der Quellgrad geladener Polymerbürsten zusätzlich durch elektrostatische Effekte bestimmt. Der Quellgrad ist als ein Maß für die Menge an Wasser, die von einer definierten Menge an Polymer aufgenommen werden kann, eine weitere wichtige Messgröße zur Beschreibung des Quellverhaltens. SANJUAN *et al.*⁵⁸ zeigten das starke Polyelektrolytbürsten in einem stärker gequollenen Zustand als vergleichbare neutrale Bürsten gleicher Pfropfdichte vorliegen. Ihre Studien beschrieben weiter den Einfluss der Salzkonzentration im Fluid auf die Quellung. Hierbei beobachteten sie den Übergang eines osmotischen Bürsten-Regimes zu einem Salzbürsten-Regime mit steigender Salzkonzentration im Fluid und zeigten die Komplexität solcher Elektrolytsysteme wie die Herausforderungen beim Einsatz als mikrofluidische Systeme auf. Der Quellgrad hingegen nimmt bei neutralen wie geladenen Polymerbürsten mit zunehmender Pfropfdichte ab.⁵⁵

Gängige Studien zum Quellverhalten von Polymerbürsten mit Augenmerk auf den zuvor beschriebenen Messgrößen beziehen sich auf das Verhalten unter vollständiger Benetzung mit einem Fluid. Untersuchungen zur Quellung im Lösungsmitteldampf wurden erstmals von GALVIN und GENZERpubliziert.⁵⁹ Sie zeigten auf, dass im Vergleich Polymerbürsten stärker quollen als physiosorbierte Polymerketten. Sie beobachteten zudem, dass die Luftfeuchtequellung nicht von der Pfropfdichte sondern von den funktionellen Gruppen des Polymers determiniert wird und postulieren, dass die Luftfeuchtequellung von einer wechselseitigen Beziehung zwischen der chemischen Identität des Polymers und dem Fluid abhängt.

Weiterhin zeigten Untersuchungen von GUMEROV und POTEKIN⁶⁰ zum Quellverhalten dicht gepfropfter planarer Homo- und Copolymer-Bürsten in organischen Lösungsmitteldämpfen, dass der

Quellgrad nicht von der Pfropfdichte, sondern von der Konzentration der Lösungsmitteldämpfe definiert wird. Ebenso beobachteten sie eine inhomogene Verteilung des Lösungsmittels im Polymerfilm mit einer Konzentrationserhöhung an der Polymer-Dampf-Grenzfläche.

Dem gegenüber steht das Quellverhalten oberflächengebundener Polymernetzwerke. Hier lag der Fokus der Forschung auf dem Quellverhalten von freien Hydrogelen durch Betrachtung des volumenbezogenen bzw. dem massenbezogenen Quellgrads.⁶¹ Entsprechend der immobilisierten Polymerbürsten führt die Diffusion des Fluids in das System zu einer Streckung der Segmente des Netzwerks, deren Elastizität mit maximaler Streckung der Quellung entgegen wirkt und sich ein Gleichgewichtszustand einstellt.^{62,63} Dieses isotherm-isobare Quellgleichgewicht, zwischen dem osmotischen Druck des eindringenden Fluids und der entgegengesetzten Rückstellkraft des Netzwerks, wurde durch FLORY und REHNER beschrieben.⁶⁴ Die FLORY-REHNER-Theorie bezieht die, durch das Mischen des Polymernetzwerks mit einem Lösungsmittel (ΔU_{mix}) bedingte, Entropie- (ΔS_{mix}) und Temperaturänderung, sowie die elastische Verformung (ΔG_{elast}) zur Beschreibung der durch die Quellung bedingten Änderung der Freien Energie (ΔG) eines gequollenen Netzwerk ein:⁶⁵

$$\Delta G = \Delta G_{\text{min}} + \Delta G_{\text{elast}} = (\Delta U_{\text{mix}} - T\Delta S_{\text{mix}}) + \Delta G_{\text{elast}} \quad (1.5)$$

RÜHE *et al.* zeigte, dass der Quellgrad von den Wechselwirkungen zwischen Fluid und polymerem Netzwerk abhängt und mit steigendem Vernetzungsgrad abnimmt (siehe Abbildung 1.4).⁶⁶

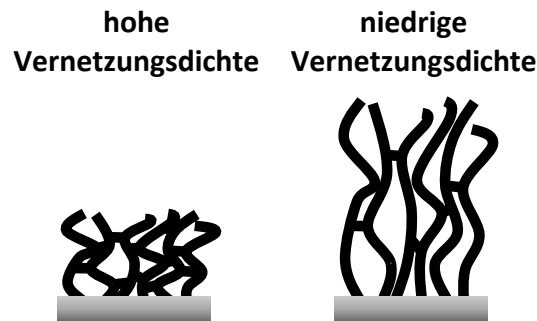


Abbildung 1.4: Schematische Darstellung des Quellverhaltens eines Oberflächen-immobilisierten Netzwerks in Abhängigkeit von der Vernetzungsdichte.

1.2 dynamische Benetzung quellbarer Polymerfilme

Benetzung ist in der Natur wie bei industriellen Anwendungen ein allgegenwärtiges Phänomen, welches in den vergangenen 200 Jahren intensiv erforscht wurde.³ Es zeigte sich, dass der Gleichgewichtszustand eines auf einer Festkörperoberfläche applizierten Tropfens stark von der Oberflächenenergie des Materials und demnach von den chemischen Eigenschaften und seiner Mikrostrukturierung abhängt. Folglich stellt die Benetzung einer Oberfläche durch ein Fluid einen hochkomplexen Prozess mit unterschiedlichen Längen und Zeitskalen dar. Des Weiteren wies, im Gegensatz zur bis dato allgemeinen Auffassung,^{67,68} ein applizierter Fluidtropfen würde nach einer anfänglichen instationären Phase mit konstanter Geschwindigkeit spreiten, MOUMEN *et al.*⁶⁹ auf, dass die Spreitgeschwindigkeit des Tropfens auf realen Oberflächen lokal variiert. Infolgedessen sind Modelle der Benetzungsdynamik, auch im Falle inerter, starrer und homogener Oberflächen, nur eine prototypische Betrachtung.

Literatur bekannte Modelle zur dynamischen Benetzung basieren auf glatten festen Substraten,⁷⁰ untersuchen die Benetzbarkeit heterogener topographischer Strukturen,⁷¹ beschreiben die fortschreitende Kontaktlinie in Abhängigkeit von thermischen Prozessen^{56,57} oder hydrodynamischen Effek-

ten^{72–74} und treffen für das Benetzungsverhalten quellbarer Polymerfilme nicht zu.

Bereits 1992 wiesen JOHNER und MARQUES⁷⁵ in ihren theoretischen Betrachtungen zum Benetzungsverhalten von Polymerbürsten auf den Einfluss der elastokapillaren Länge entropisch entspannter Polymerketten hin.⁷⁶ LONG *et al.*⁴⁶ beschrieben Polymerbürsten als viskoelastische weiche Materialien, deren statisches und dynamisches Benetzungsverhalten vom Grad der Verformung der Bürste, bedingt durch die Oberflächenspannung des Fluids und der Elastizität des Substrates, bestimmt wird. Demnach erhöht sich durch die Verformung der Bürste ihre freie Oberfläche und damit auch ihre Oberflächenenergie. Es zeigte sich, dass durch den Einbezug der Elastizität in die freie Grenzflächenenergie das YOUNG Gesetz (siehe Kapitel 3.1 Gleichung 3.2) für weiche Festkörper, welche erhebliche Verformungen in der Nähe der Kontaktlinie aufweisen (siehe Abbildung 1.5), nicht mehr anwendbar ist.

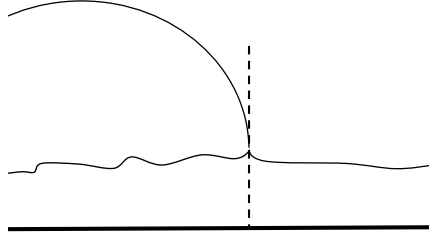


Abbildung 1.5: Schematische Darstellung der Deformation der Oberfläche durch Applikation eines Fluidtropfens - in Anlehnung an LONG.⁴⁶

Molekulardynamische Simulationen von LEONFORTE und MÜLLER⁷⁷ berücksichtigten die Höhe der Polymerbürste als Funktion der Pfropfdichte, welche ein Maß ihrer Verformbarkeit darstellt: niedrige Pfropfdichten entsprechen sehr weichen Substraten, während hohe Pfropfdichten durch stark gestreckte Ketten in weniger verformbare Substrate münden. Sie postulierten, dass die Rauheit der Oberfläche mit steigender Pfropfdichte abnimmt, was zu einer höheren Grenzflächenspannung bei niedrigeren Pfropfdichten führt. Ihr Modellansatz basiert allerdings auf der Benetzung von Polymerbürsten mit einem schlechten Lösungsmittel und berücksichtigt nicht eine vermeintliche Quellung des Systems.

Weiter entdeckten STYLE und DUFRESNE,⁷⁸ dass mit sinkendem Tropfenradius weiche Substrate sich wie Fluide verhalten. Sie postulierten die Gültigkeit der NEUMANN'S Vorhersage zur Beschreibung der Kontaktwinkel für kleine und das YOUNG Gesetz (siehe Kapitel 3.1) für große Tropfenradien. Entgegensetzt dieser Annahme beobachteten MENSINK *et al.*⁷⁹ eine Erhöhung des Kontaktwinkels mit zunehmender Weichheit der Polymerbürste und bewiesen, dass der Übergang von YOUNG zu textsc-Neumann vom Substrat und nicht universell von dessen Weichheit abhängt. Ferner konnten CHEN *et al.*^{80, 81} in ihren Untersuchungen zum Erstkontakt eines Fluidtropfens auf einem weichen Substrat keinen scharfen Übergang zwischen Benetzung und Adhäsion feststellen.

Ein exakterer Ansatz zur physikalischen Betrachtung des dynamischen Benetzungsverhaltens von Polymerbürsten ist das von BUTT *et al.*⁸² publizierte Adaptive Modell, welches die Quellung als Folge der Diffusion einer signifikanten Flüssigkeitsmenge in eine Polymerbürste als adaptives Verhalten beschreibt. Sie zeigten auf, dass hydrodynamische Betrachtungen für niedrige Geschwindigkeiten nicht zutreffen und molekular kinetische Theorien die physikalischen Prozesse nicht ausreichend beschreiben. Basierend auf der Annahme, dass das YOUNG Gesetz nur im Gleichgewichtszustand gültig ist, bezogen sie die Diskrepanz zwischen der anfänglichen Grenzflächenspannung γ_i^0 und dem Gleichgewichtszustand γ_i^∞ (mit $i = \text{SL, S, L}$) in das YOUNG Gesetz mit ein:

$$\gamma_i(t) = \gamma_i^\infty + \Delta\gamma_i e^{-\frac{t}{\tau_i}} \quad (1.6)$$

Daraus folgte für das Spreitverhalten eines Fluids auf adaptiven Substraten:

$$\cos \theta_a = \frac{\gamma_s^\infty - \gamma_{sl}^\infty}{\gamma_l^\infty} \quad (1.7)$$

Zusätzlich gelang es erstmals, Zugang zu den Zeitskalen der Adaptionsgeschwindigkeit eines Fluids auf unterschiedlichen adaptiven Systemen zu erhalten, welche bei homogenen Polymerbürsten im Bereich von $10 \mu\text{m s}^{-1}$ liegt.

Parallel entwickelten THIELE und HARTMANN⁸³ ein generisches hydrodynamisches Modell für das Spreitverhalten auf adaptiven Substraten. Ihre Betrachtung des dynamischen Prozesses als Gradientendynamik bezog die auftretende Ausbreitungs-, Absorptions-, Diffusions- und Quellungsdynamik eines Fluidtropfens bei Kontakt mit einer trockenen Polymerbürste ein. Diese numerische Simulation zeigte eine komplizierte Benetzungsdynamik mit mehreren Phasen und qualitativ unterschiedlichem Verhalten auf. Die daraus resultierende Variation der Zeitskalen unterstützt die von MOUMEN *et al.*⁶⁹ publizierte lokale Spreitgeschwindigkeit eines Tropfens auf realen Oberflächen. Weiter unbeachtet ist der Einfluss der Luftfeuchtigkeit und damit einer Vorquellung adaptiver Systeme sowie der Schichtdicke unter Erhalt der Pfropfdichte und verdeutlicht den Forschungsbedarf auf diesem Gebiet.

Dem gegenüber ist das Benetzungsverhalten polymerer Netzwerke noch weitgehend unerforscht, da bis dato der Fokus auf der Wirkstoffabgabe und somit auf dem Quellverhalten lag.⁸⁴⁻⁸⁷

1.3 Gradientenoberflächen

1992 gelang es den Chemikern CHAUDHURY und WHITESIDES⁸⁸ in ihrer Publikation „*How to Make Water Run Uphill*“ die von GREENSPAN⁸⁹ erstmals 1978 beschriebene theoretische Betrachtung, dass die Bewegung eines auf einer Festkörperoberfläche aufgetragenen Tropfens aufgrund eines Gradienten der Benetzbarkeit – Gradientenoberfläche genannt – möglich ist, experimentell zu demonstrieren (siehe Abbildung 1.6). Sie erzeugten durch Bedampfung eines Siliziumwafers mit Decyltrichlorsilan einen hydrophil-hydrophoben Gradienten durch Änderung der freien Oberflächenenergie. Aufgrund der geänderten Oberflächenspannung bewegte sich somit der applizierte Fluidtopfen (2 μL) auf einer 15° geneigten Oberfläche entgegengesetzt der Schwerkraft mit einer Geschwindigkeit von 1 mm s^{-1} bis 2 mm s^{-1} „*bergauf*“ in Richtung des lokal hydrophilen Areals.

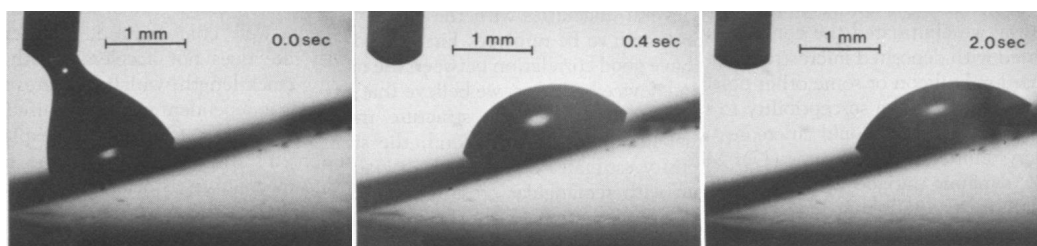


Abbildung 1.6: Bewegung des auf einer Gradientenoberfläche applizierten Wassertropfens – entnommen aus CHAUDHURY und WHITESIDES.⁸⁸ Nachgedruckt und modifiziert mit der Genehmigung von AAAS.

Demnach sind Gradientenoberflächen durch eine lokale horizontal-modifizierte Benetzbarkeit charakterisiert, welche bis dato durch chemische und morphologische Unterschiede realisiert werden, deren Änderung der Benetzbarkeit eine Antriebskraft auf applizierte Fluidtropfen in Richtung zunehmender Benetzbarkeit ausübt. Dieses Phänomen des alternativen Flüssigkeitstransportes auf Mikrometer Skalen findet Anwendung in der Erforschung einer Vielzahl neuer mikrofluidischer Systeme. Ein praktisches Beispiel ist die Entwicklung komplexer Silizium basierter Mikrosysteme (MEMS) zur Blutanalyse⁹⁰ oder Lab-on-a-Chip-Systeme mit integrierten Ventilfunktionen.⁹¹

Ferner zeigten MOUMEN *et al.*^{69,92,93} auf, dass eine Tropfenbewegung entlang einer Gradientenoberfläche zusätzlich vom Tropfenradius abhängt, da bei zu kleinen Tropfenradien die Widerstandskraft infolge der Kontaktwinkelhysterese (siehe Kapitel 3.2) überwiegt und ein Fortschreiten des Tropfens verhindert. LI *et al.*⁹⁴ publizierte in seinen Studien, dass die Art der Benetzung von der Morphologie des oberflächengebundenen Polymerfilms abhängt: während seine Polyacrylamidbürsten einen Wasser-Kontaktwinkel von 30° aufwiesen, erreichten vergleichbare Polyacrylamidfilme nach der chemischen Vernetzung nur einen Kontaktwinkel von unter 5°.

Zur Erschließung neuer Anwendungsgebiete sind quellbare, polymere Gradientenoberflächen von Interesse, welche auf Feinstrukturen von chemisch identischen aber morphologisch unterschiedlichen Polymerbürsten und -netzwerken basieren.

2 Motivation und Zielsetzung

Motivation

Aufgrund der in den vorangegangenen Abschnitten beschriebenen hochinteressanten Eigenschaften waren Polymerbürsten in den letzten Jahrzehnten Gegenstand weitreichender Studien. Ihr ungewöhnliches Verhaltensmuster, verglichen mit freien Ketten, gewinnt zunehmend an Bedeutung bei der Entwicklung miniaturisierter Technologien. Folglich stellen dünne Filme von chemisch identischen aber morphologisch unterschiedlichen Polymerbürsten und -netzwerken als quellbare, polymere Gradientenoberflächen ein spannendes Anwendungsgebiet dar. Deren Nutzung ist für medizinische Diagnostik durch Oberflächenmodifizierungen zur Entwicklung atoxischer, selektiver, biochemischer Sensoren,⁵ biorepulsiven Beschichtungen für die Sterilität von Kathetern, Implantaten und medizinischen Gerätschaften⁹⁵ und gezielter Wirkstofffreisetzung im Piko- bis Mikroliter Bereich von großer Bedeutung. Insbesondere die Verwendung von stimuli-responsiven Polymeren, deren Eigenschaften durch strukturelle Modifikation – Bürste/Netzwerk – oder durch zusätzliche chemische Variation zu multi-responsiven Systemen verändert werden können, sind dabei von Interesse. Hierbei steht das fundierte Verständnis der Benetzungsdynamik und das Quellverhalten solcher Systeme für gezielte anwendungsspezifische Modifikationen im Vordergrund, wie auch die Maximierung eines „*Signal-Rausch-Verhältnis*“ durch ungewollte Interaktion der Beschichtung mit dem Fluid oder einer retinierend wirkenden Deformation der Oberfläche.

Ausgehend von LEONFORTE und MÜLLER⁷⁷ benötigen solche Systeme möglichst hohe Ppropfdichten, denen dicht immobilisierte Initiatoren auf der Oberfläche vorhergehen, um Polymerbürsten zu erhalten, welche, basierend auf ihren Simulationen, zu härteren Oberflächen führen und eine mögliche Deformation durch einen Flüssigkeitstropfen minimieren.⁹⁶ Demnach würden solche Bürsten einer idealen Oberfläche nahe kommen und stellen einen idealen Ausgangspunkt zur Betrachtung des Einflusses variierender Parameter und struktureller Änderungen durch Modifikation zum Polymernetzwerk dar. Ebenso ist die Erarbeitung eines grundlegenden physikalischen Verständnisses der dynamischen Benetzung solcher flexibler, adaptiver und schaltbarer Oberflächen von Interesse.

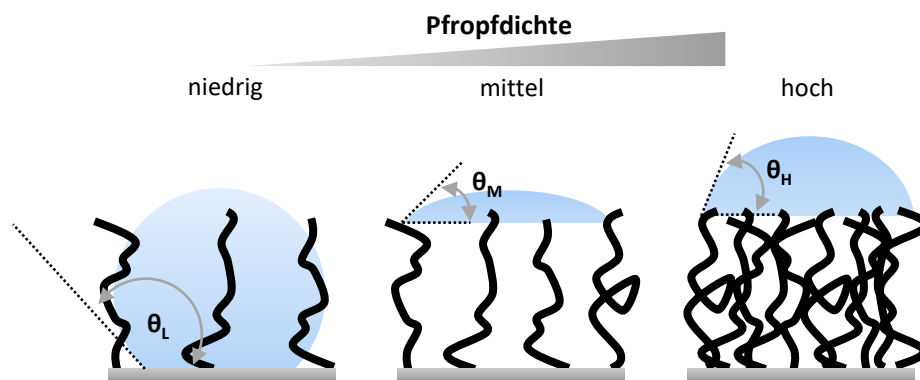


Abbildung 2.1: Schematische Darstellung der Benetzung in Abhängigkeit von der Ppropfdichte - in Anlehnung an BRITAIN.⁹⁶

Ein Beispiel für schaltbare Oberflächen stellt das von ZHU *et al.*²⁸ entwickelte Graphen basierende Nanokomposit Material dar, das unter photothermischem Einfluss, basierend auf dem Einbau des photo-reaktiven Ureidopyrimidin-funktionalem Vernetzers, reversibel seine mechanischen und elektrischen Eigenschaften ändert, und damit multiresponsiven Eigenschaften aufweist.

Zielsetzung

Ausgehend von der dargelegten Motivation ergeben sich für die vorliegende Arbeit folgende übergeordnete Fragestellungen zum Quell- und Benetzungsverhalten von Oberflächen-immobilisierten Polymerfilmen hoher Pfropfdichten und variierender Schichtdicke in Kontakt mit einem guten Lösungsmittel:

- Welchen Einfluss hat die relative Luftfeuchtigkeit auf das Quellverhalten der Polymerbürste im Vergleich zur Quellung unter Lösungsmiteleinfluss? Kann ein gradientenartiger Verlauf der Luftfeuchtequellung beobachtet werden?
- Wird das Quellverhalten durch die Molmasse dirigiert? Ist ein Einfluss einer Vorquellung und dessen variierender Wasserinkorporation auf das System festzustellen?
- Wird der für Polyelektrolytbürsten in der Literatur beschriebene Vorläuferfilm auch bei neutralen Polymerbürsten vorhanden sein? Ist es möglich die nanoskopische Quellung dieses Vorläuferfilms zu beobachten?
- Beeinflusst die Molmasse das Benetzungsverhalten einer Polymerbürste bei konstanter Luftfeuchtigkeit?
- In wie weit beeinflusst die relative Luftfeuchte das Benetzungsverhalten einer Polymerbürste mit definierter Schichtdicke/Molmasse?
- Ist die Bildung einer chemisch identischen, morphologisch unterschiedlichen Gradientenoberfläche durch benachbarte Polymerbürsten/-netzwerk-Systeme möglich? Kann hierdurch in einem nachfolgenden Schritt ein Gradientenfluß erzeugt werden?

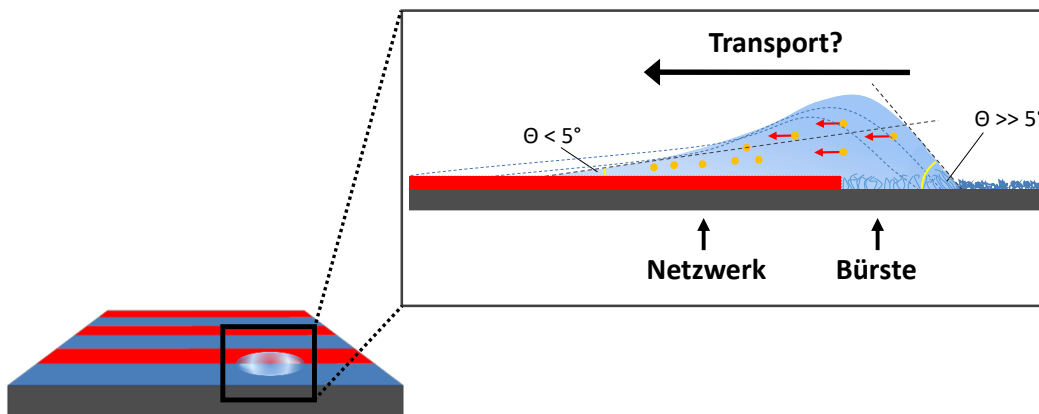


Abbildung 2.2: Schematische Darstellung einer chemisch identischen aber morphologisch unterschiedlichen Gradientenoberfläche.

Strategie

Die Erzeugung isotroper und homogener Polymerfilme auf festen Oberflächen soll auf einer selbst-anordnenden Initiator-Monolage basierend über den *grafting-from* Ansatz der Atomtransfer-Radikalpolymerisation dargestellt werden. Zwecks dem Erhalt einer großen Variation der Schichtdicke mit hohen Pfropfdichten soll zur Klärung des Einflusses der Parameter (Katalysator/ Lösungsmittel/ Monomerkonzentration) auf die molare Masse zunächst die quasi-lebende, radikalische Polymerisation als Modellpolymerisation in Lösung erfolgen (siehe Abbildung 2.3).

- (1) Hierfür soll der bereits bei COUET *et al.*⁹⁷ als freier Modellinitiators für die ATRP von Poly-*N*-isopropylacrylamid (PNIPAm) verwendete Initiator 2-Bromo-*N*-butyl-2-methylpropionamid synthetisiert werden, welcher durch Anbindung einer oberflächenspezifischen Ankergruppe ebenfalls als Oberflächen-immobilierter Initiator fungiert. Die gewählte Silan-Ankergruppe führt des Weiteren zu hohen Pfropfdichten und soll die Deformation durch einen applizierten Fluidtropfen minimieren.
- (2) Die so erzeugten Polymerbürsten sollen hinsichtlich ihrer Trockenschichtdicke in Abhängigkeit der Polymerisationszeit und Monomerkonzentration, der Pfropfdichte und ihrer Molmasse in standardisierten Aufbauten charakterisiert werden. Um Zugang zur Homogenität zu erhalten, soll die Rauheit der erzeugten Oberflächen makroskopisch mittels Weißlichtinterferometer und mikroskopisch mittels AFM untersucht werden. Dies bildet ein reales Bild der Polymerbürste ab und soll zur Klärung ihres Benetzungsverhaltens beitragen.
- (3) Anschließend soll das Quellverhalten unterschiedlicher Schichtdicken in rel. Luftfeuchtigkeit und unter Lösungsmiteleinfluss mittels dem von KLEMM⁹⁸ entwickelten ellipsometrischen Aufbau untersucht werden. Weiter soll das Benetzungsverhalten der Polymerbürsten in Abhängigkeit von der Schichtdicke und der relativen Luftfeuchtigkeit anhand des makroskopischen Kontaktwinkels eines liegenden Wassertropfens untersucht und hinsichtlich eines mathematischen Modells betrachtet werden.
- (4) Ferner soll der Versuch unternommen werden eine polymere, chemisch identische aber morphologisch unterschiedliche Gradientenoberfläche zu generieren. Dazu soll ein oberflächenimmobilisiertes Copolymer aus PNIPAm und einem photogeschützten Ureidopyrimidin-funktionalisiertem Acrylatmonomer hergestellt werden, welches anschließend mittels UV-Licht zum Polymer Netzwerk vernetzt wird. Das dadurch erzeugte Muster benachbarter Polymerbürsten und -Netzwerke soll hinsichtlich einem mit Gradientenoberflächen vergleichbarem Benetzungsverhalten betrachtet werden.
- (5) Als Modelloberflächen sollen (I) homogene, glatte *p*-dotierte Siliziumwafer, (II) Glas Substrate und (III) Gold beschichtete CaF₂-Einkristalle verwendet werden. Erstere gestatten den Zugang zur Schichtdicke und chemischen Identität mittels Ellipsometrie und Infrarot-Reflexions-Absorptions-Spektroskopie, während die folgenden Einzelmolekül-spektroskopische Verfahren und als Infrarot transmittierendes Glas die Beobachtung thermischer Prozesse ermöglichen.

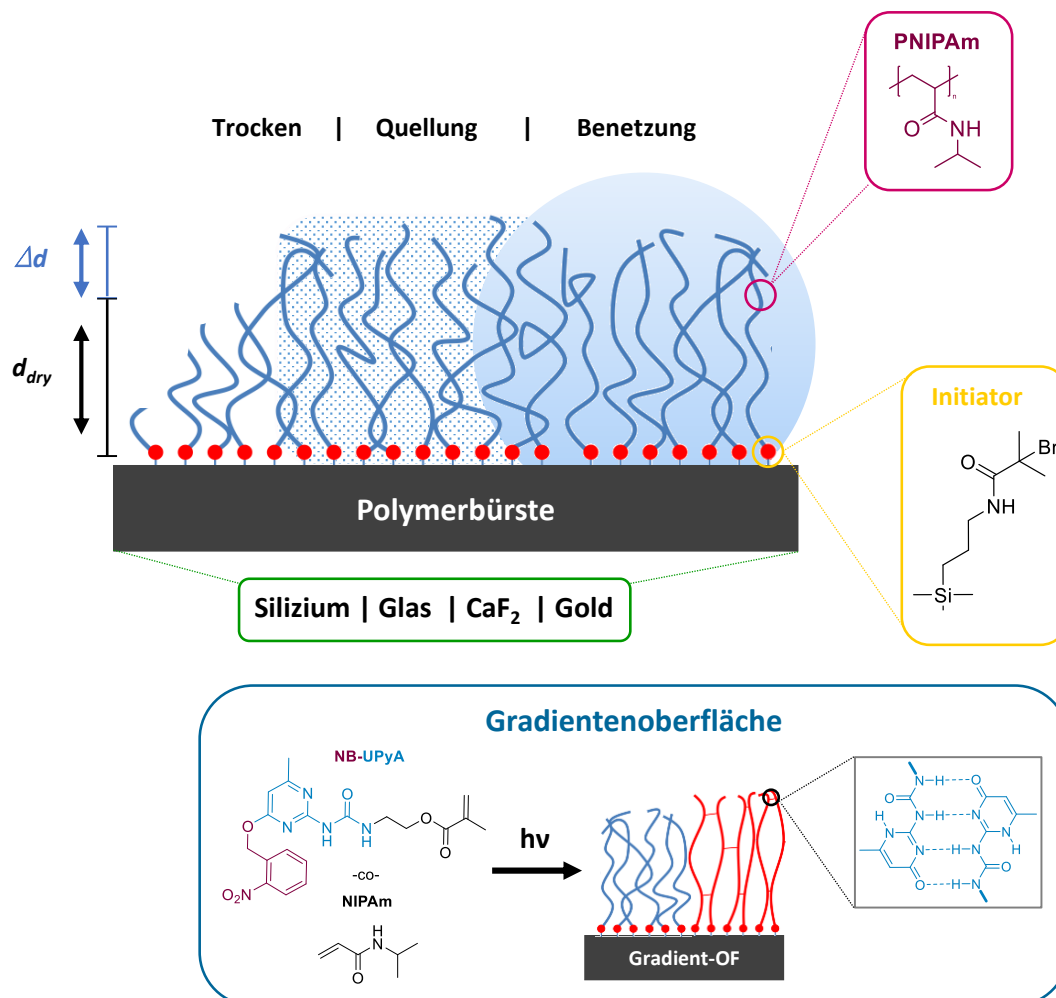


Abbildung 2.3: Schematische Darstellung der unter Strategie aufgeführten Punkte (1)-(5).

3 Theoretische Grundlagen statischer und dynamischer Benetzung

3.1 Allgemeine Grundlagen der Benetzung

Die Benetzbarkeit einer idealen Oberfläche und das damit verbundene Spreitverhalten eines Tropfens wird durch die Kohäsionskräfte innerhalb des applizierten Fluids in Bezug auf die Adhäsionskräfte gegenüber dem verwendeten Substrat determiniert. Demnach definiert das Verhältnis zwischen der Kohäsionsarbeit des Fluids und der Adhäsionsarbeit beim Phasenkontakt die Benetzungseigenschaften.⁹⁹ Die Adhäsionsarbeit (W_{ls}) stellt die im Falle einer Benetzung freiwerdende Energie durch Änderung der Oberflächenenergie (γ) an der flüssig-fest-Phasengrenze dar und wird durch die DUPRE-Gleichung¹⁰⁰ (siehe Gleichung 3.1) beschrieben:

$$W_{ls} = \gamma_l + \gamma_s - \gamma_{ls} \quad (3.1)$$

Hier beschreibt γ_l die freie Grenzfläche der flüssigen Phase, γ_s die freie Grenzfläche der festen Phase und γ_{ls} die flüssig-fest-Phasengrenze.

Überwiegt hierbei die Adhäsionsarbeit die Kohäsionsarbeit spreitet das Fluid entlang der flüssig-fest-Phasengrenze. Infolgedessen wird die Benetzung in drei Benetzungsarten unterteilt (siehe Abbildung 3.1):

Vollständige Benetzung

Der applizierte Tropfen breitet sich vollständig bis -im Extremfall- zu einem monomolekularen Flüssigkeitsfilm aus. Der Gleichgewichtskontaktwinkel beträgt 0° .

Partielle Benetzung

Der applizierte Tropfen spreitet bis zu einer definierten Ausdehnung, deren endliche Grenzfläche durch ein Energieminimum gekennzeichnet ist. Der Gleichgewichtskontaktwinkel liegt bei $\theta < 90^\circ$. Das System wird als hydrophil bezeichnet.

Keine Benetzung

Der applizierte Tropfen weist – im Extremfall - minimalen Kontakt zur Oberfläche mit einer kugelförmigen Geometrie auf. Der Gleichgewichtskontaktwinkel liegt bei $\theta > 90^\circ$. Das System wird als hydrophob bezeichnet.

Wie im Folgenden näher erläutert, bildet im Falle der in dieser Arbeit betrachteten partiellen Benetzung eine auf einer Oberfläche abgesetzte Flüssigkeit eine Kappe, deren Form von Grenz- und Oberflächenspannungen an der Drei-Phasen-Kontaktlinie fest/flüssig (γ_{sl}), fest/gasförmig (γ_{sg}) und flüssig/gasförmig (γ_{lg}) beeinflusst wird und den Kontaktwinkel θ definiert. Dieser Zusammenhang wird, durch das YOUNG Gesetz beschrieben:¹⁰¹

$$\gamma_{sg} = \gamma_{ls} + \gamma_{lg} \cos \Theta \quad (3.2)$$

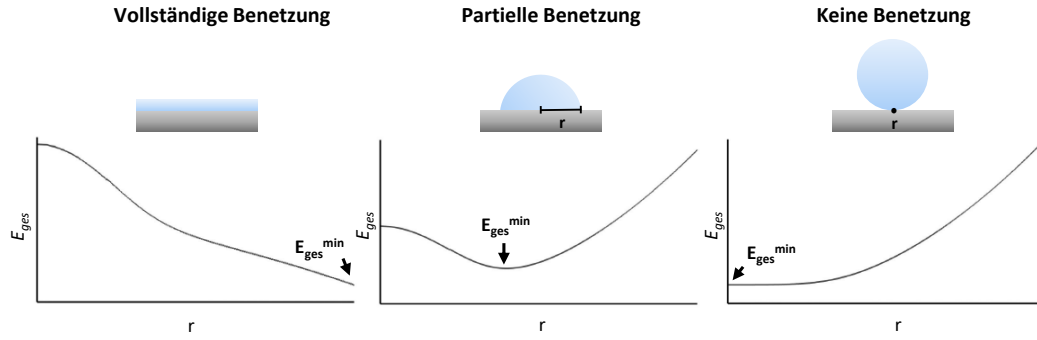


Abbildung 3.1: Schematische Darstellung der Benetzungsarten und das zugehörige Energiediagramm in Abhängigkeit des Basisradius r des applizierten Tropfens.

Grundlage dieser Betrachtung ist das Gleichgewicht eines benetzenden Tropfens in gesättigter Dampfatosphäre, und somit Ausschluss von Verdunstungseffekten, auf einer starren, ideal-glatten und homogenen Oberfläche unter Vernachlässigung der Schwerkraft¹⁰² ($E_{\text{pot}} = 0$) und Annahme sphärischer Symmetrie des Tropfens (siehe Abbildung 3.2). In diesem Idealfall nimmt der statische Kontaktwinkel zu jedem Zeitpunkt den exakt gleichen Wert an. Der statische Kontaktwinkel beschreibt den Kontaktwinkel an einer starren Dreiphasenkontaktlinie. Dem gegenüber steht der dynamische Kontaktwinkel mit einer mobilen, sich mit der Zeit verändernden Dreiphasenkontaktlinie.

Die gesamte Energie E_{ges} des partiell benetzenden Tropfens auf einer festen Oberfläche A_0 wird durch die potentielle Energie E_{pot} des Tropfens und die Energie der Grenzflächen E_{γ} unter Einbezug des Tropfenradius r und der Tropfenhöhe h beschrieben:

$$E_{\text{ges}} = E_{\text{pot}} + (A_0 - r\pi^2 \cdot \gamma_{\text{sg}} + \pi r^2 \cdot \gamma_{\text{sl}} + \pi(r^2 + h^2) \cdot \gamma_{\text{lg}}) \quad (3.3)$$

mit $A_{\text{sg}} = A_0 - r\pi^2 \mid A_0 \mid A_{\text{sl}} = \pi r^2 \mid A_{\text{lg}} = \pi(r^2 + h^2)$

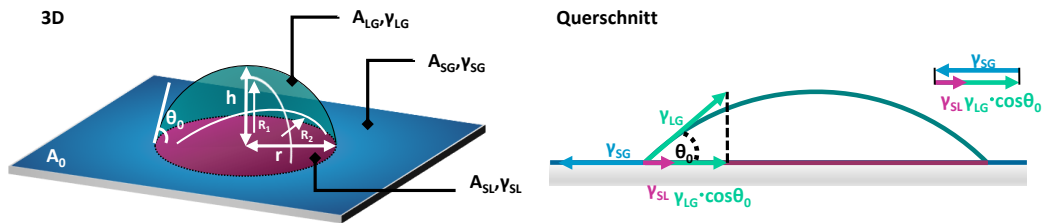


Abbildung 3.2: Schematische Darstellung der Grenzflächen und Tropfengeometrie.

Bei realen Oberflächen ist für liegende Tropfen der Gleichgewichtskontaktwinkel θ_0 zu beobachten, welcher von der idealen Beschreibung nach Gleichung 3.2 abweicht und aufgrund der Kontaktwinkelhysterese zwischen dem statisch fortschreitenden Kontaktwinkel θ_a (*advancing contact angle*) und dem statisch rückschreitenden Kontaktwinkel θ_r (*receding contact angle*) liegt.

Die Neigung zum Spreiten der Flüssigkeit auf der Oberfläche kann zudem durch den Spreitkoeffizienten S beschrieben werden:¹⁰³

$$S = \gamma_{\text{sg}} - (\gamma_{\text{lg}} + \gamma_{\text{sl}}) \quad (3.4)$$

Im Grenzfall der vollständigen Benetzung ist $S \geq 0$, bei partieller Benetzung ist $S < 0$.

Einfluss der Schwerkraft auf die Tropfenform

Ebenso führt der Einfluss der Schwerkraft in planarer Ebene zu einer Verformung des sphärischen Tropfenideals. Dieser Einfluss wird durch die dimensionslose BOND-Zahl Bo beschrieben und stellt das Verhältnis von Gewichtskraft F_G zu Oberflächenspannungskraft F_γ eines Tropfens dar unter Einbezug des für den Kapillardruck verantwortlichen Radius r eines Tropfens.¹⁰⁴

$$Bo = \frac{F_G}{F_\gamma} = \frac{\rho \cdot g \cdot R^2}{\gamma_{lg}} \quad (3.5)$$

Als Maß für die Deformation infolge der Schwerkraft ändert sich die BOND-Zahl mit dem Radius des Tropfens, während die Schwerkraft auf den Kontaktwinkel keinen nennenswerten Einfluss aufweist; je größer Bo desto flacher und elliptischer der Tropfen bzw. je kleiner Bo desto kugelförmiger. Demnach bleibt der von YOUNG beschriebene Zusammenhang (siehe Gleichung 3.2) erhalten und wird aufgrund des Verlustes der sphärischen Tropfenform folgend mit der YOUNG-LAPLACE-Gleichung beschrieben.

Die Bestimmung des Kontaktwinkels durch die Anpassung des YOUNG Gesetzes mit der LAPLACE-Gleichung¹⁰⁵ an die Tropfenkontur berücksichtigt physikalisch korrekt die Verformung des Tropfens unter dem Einfluss der Schwerkraft, was eine höchstmögliche Genauigkeit gewährleistet. Die LAPLACE-Gleichung ist allerdings nur auf einen symmetrischen Tropfenquerschnitt anwendbar:

$$\Delta p = \gamma \cdot \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right). \quad (3.6)$$

mit den Krümmungsradien R_1 und R_2 - siehe Abbildung 3.2.

3.2 Dynamische Benetzungsvorgänge

Kontaktwinkelhysterese

Bei realen Oberflächen beeinflussen Rauigkeit, Inhomogenität oder chemische Kontamination¹⁰⁶ das Benetzungsverhalten. Die dadurch entstehende Differenz zwischen dem statisch fortschreitenden Kontaktwinkel θ_a und dem statisch rückschreitenden Kontaktwinkel θ_r wird als Hysterese bezeichnet und zeigt sich in einem dynamischen Kontaktwinkel (durch θ_r^d bzw. θ_a^d gekennzeichnet) sowohl bei der Volumenänderung eines applizierten Tropfens (siehe Abbildung 3.3*links*) also auch bei dessen Schräglage (siehe Abbildung 3.3*rechts*), ohne dass sich die Dreiphasenkontaktlinie bewegt (*Pinning*).

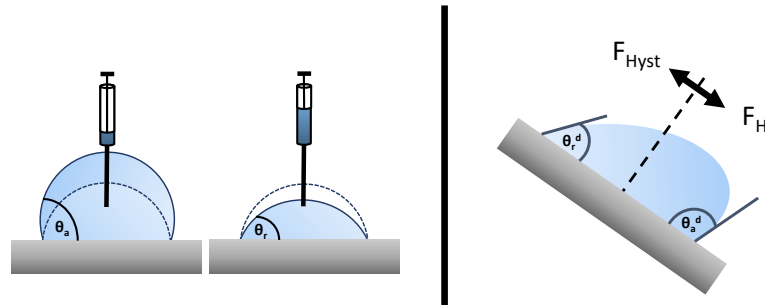


Abbildung 3.3: *links* Schematische Darstellung der Kontaktwinkelhysterese an einem Tropfen bei Änderung des Tropfenvolumens und *rechts* auf einer geneigten Ebene.

Durch Erhöhung des Volumens eines auf einer Oberfläche applizierten Tropfens ohne Bewegung der Kontaktlinie mittels *needle-in* Verfahren, ist ein maximaler Kontaktwinkel (θ_a) bestimmbar, welcher

durch Volumenverringern (ohne Bewegung der Kontaktlinie) einen minimalen Wert (θ_r) annimmt. Der Gleichgewichtskontaktwinkel θ befindet sich zwischen diesen beiden Werten. Demnach stellt die Kontaktwinkelhysterese einen Widerstand gegen die Bewegung der Kontaktlinie dar, welche durch die Betrachtung eines applizierten Tropfens in Schräglage veranschaulicht wird. Die resultierende Widerstandskraft F_{Hyst} wirkt der Hangabtriebskraft F_H entgegen und führt unterhalb des Abrollwinkels zu einer Deformierung der Tropfenform ohne Änderung der Tropfenposition. Zusätzlich nehmen Imbibition und die Retention von Flüssigkeit auf der Oberfläche direkten Einfluss auf den rückschreitenden Kontaktwinkel und somit die Kontaktwinkelhysterese.^{107, 108}

Demnach weisen reale Oberflächen, entgegengesetzt der Annahme, dass ideale Oberflächen einen stabilen Gleichgewichtskontaktwinkel dessen Gesamtenergie genau ein globales Minimum hat, metastabile Zustände auf, welche durch lokale Minima der Oberflächenenergie definieren, die mehrere „mechanisch stabile“ Kontaktwinkel existieren.^{109–111} Ferner ist das von BRANDON und MARMUR¹¹² beobachtete „stick-slip“-Verhalten (siehe Kapitel refsec:imbibition) auf die in realen Oberflächen vorkommenden lokalen Minima zurückzuführen.

Dynamischer Kontaktwinkel

Weist der Tropfen im Zuge der Benetzung (bzw. Entnetzung) eine mobile Kontaktlinie auf, ist der Kontaktwinkel zusätzlich zu der Grenzflächenspannung von der Geschwindigkeit der Kontaktlinie abhängig. Dieser Zusammenhang wird durch die dimensionslose Kapillarzahl (Ca) mit v als Geschwindigkeit der Kontaktlinie beschrieben und verdeutlicht den Einfluss des Verhältnisses der Viskosität η zur Grenzflächenspannung γ_{lg} :

$$Ca = \frac{v\eta}{\gamma_{lg}} \quad (3.7)$$

Für sehr geringe Geschwindigkeiten ($Ca \rightarrow 0$) ist der Einfluss der Geschwindigkeit der Kontaktlinie auf den Kontaktwinkel vernachlässigbar^{67, 113} und der fortschreitende (bzw. rückschreitende) dynamische und statische Kontaktwinkel sind identisch.

Im Falle einer, durch einen auf der Oberfläche befindlichen Gradienten verursachten Bewegung der Kontaktlinie wird von einer Schwerpunktbewegung ausgegangen, wobei näherungsweise eine sphärische Tropfenform vorliegt, deren Gleichgewichtskontaktwinkel dem Zenit des Tropfens entspricht, d.h. $\theta_d = (\theta_{\text{rechts}} + \theta_{\text{links}})/2$ (siehe Abbildung 3.4)

3.3 Benetzung chemischer Gradienten

Die Änderung der Benetzbarkeit an der Grenzfläche morphologisch unterschiedlicher Areale (Polymerbürste vs. Polymernetzwerk) führt zu einer durch Gradienten verursachten Bewegung der Kontaktlinie. Beim Übergang wirken auf planaren Oberflächen drei Kräfte auf den Flüssigkeitstropfen: die Antriebskraft F_A entlang des Gradienten, die durch die Kontaktwinkelhysterese verursachte Widerstandskraft F_{Hyst} , welche analog der Reibung zum Bewegungsfluss überwunden werden muss, und die der Antriebskraft entgegenwirkende hydrodynamische Widerstandskraft F_{Hydro} (siehe Abbildung 3.4).

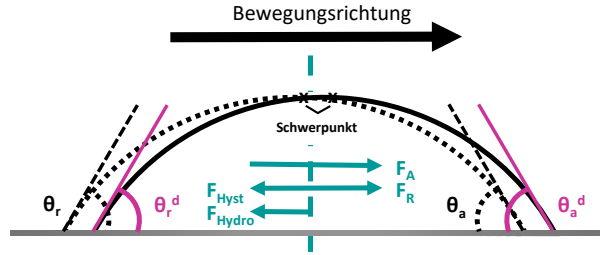


Abbildung 3.4: Schematische Darstellung der durch einen Gradienten dirigierte Bewegung der Kontaktlinie und am Tropfen wirkenden Kräfte.

Für den Fall, dass der Einfluss der Schwerkraft auf den Tropfen ($Bo \ll 1$) und die Geschwindigkeit der Kontaktlinie ($Ca \ll 1$) vernachlässigbar sind und somit näherungsweise eine sphärische Tropfenperipherie angenommen werden kann, werden diese Kräfte im Folgenden kurz erläutert.

Antriebskraft

Für einen linear von links nach rechts verlaufenden Gradienten (siehe Abbildung 3.5) erfolgt die Bewegungsrichtung des Flüssigkeitstropfens entlang der erhöhten Benetzbarkeit nach rechts und kann mit einer Geradengleichung beschrieben werden. Entsprechend der Annahme der sphärischen Tropfenform führt der horizontal gleichmäßig wirkende hydrostatische Druck im Tropfen zu einer homogenen Verschiebung des dynamischen Kontaktwinkels θ_d und somit zu einer Abweichung der Kontaktwinkel an der rechten und linken Grenzfläche zum Gleichgewichtskontaktwinkel (siehe Abbildung 3.5).^{114,115}

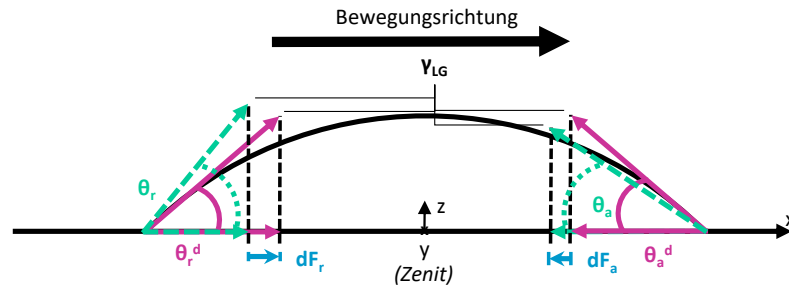


Abbildung 3.5: Schematische Darstellung eines Tropfens im Querschnitt auf einer Gradientenoberfläche.

Die aus dieser Verschiebung resultierenden Kräfte dF_a und dF_r werden auch als unkompenzierte YOUNG-Kräfte bezeichnet und wirken in die gleiche Richtung:

$$dF = dF_r + dF_a = \gamma_{lg} \cdot (\cos \theta_a - \cos \theta_r) dy \quad (3.8)$$

$$\text{mit } \cos \theta_r^d = m \cdot (-x) + n \mid \cos \theta_a^d = m \cdot (+x) + n \mid m = \frac{d}{dx} \cos \theta \mid dy = r \cdot \cos \varphi \cdot d\varphi$$

Hier ist m die Steigung der dem Gradienten entsprechenden Gerade und beschreibt die Änderung der makroskopischen Kontaktwinkel entlang des Gradienten. Durch Integration von dF und Umformung ergibt sich für die Antriebskraft F_A :

$$F_A = \pi \gamma_{lg} r^2 m \quad (3.9)$$

Demnach ist die Antriebskraft proportional zur Oberflächenspannung der Flüssigkeit, dem Gradienten und dem Quadrat des Radius r .

Hydrodynamische Widerstandskraft

Zur Näherung der während der Bewegung wirkenden hydrodynamischen Widerstandskraft F_{hydro} entwickelte SUBRAMANIAN *et al.*¹¹⁶ ein Keilmodell, in dem die Tropfenform und damit verbunden die Kontaktwinkel mittels Keilsegmentierung angenähert wurden. Danach ergibt sich für F_{Hydro} :

$$F_{\text{Hydro}} = -8\eta v r \cdot f(\theta_d, \varepsilon) \quad (3.10)$$

Hier beschreibt η die dynamische Viskosität, v die Wanderungsgeschwindigkeit, r den Radius und θ_d der dynamische Kontaktwinkel des Tropfens, während der Parameter $\varepsilon = Ls/R$ den *Slip* berücksichtigt.

Widerstandskraft infolge Kontaktwinkelhysterese

Die durch die Kontaktwinkelhysterese H verursachte Widerstandskraft F_{Hyst} beschreibt den Anteil, um der die Antriebskraft reduziert wird. Folglich kann die Antriebskraft F_A (Gleichung 3.9) zur Bestimmung der reduzierten Antriebskraft F_R herangezogen werden.¹¹⁶

$$F_R = F_A - F_{\text{Hyst}} \quad (3.11)$$

Hierzu wird nicht der Gleichgewichtskontaktwinkel betrachtet, sondern die fortschreitende und rückschreitende Kontaktlinie¹¹⁷ (Gleichung 3.9). Dessen Differenz zwischen dem Kosinus des fortschreitenden und rückschreitenden Kontaktwinkels durch die Differenz der Hysterese ΔH beschrieben wird:

$$\Delta H = \cos \theta_r - \cos \theta_a \quad (3.12)$$

Des Weiteren unterscheiden sich die dynamischen Kontaktwinkel um die Hälfte am Zenit des Tropfens auftretenden Kontaktwinkelhysterese ($\frac{1}{2}\Delta H$).

$$dF_R = \gamma_{lg} \cdot (\cos \theta_{a^d} - \cos \theta_{r^d}) \cdot dy \quad (3.13)$$

$$dF_R = \gamma_{lg} \cdot (\cos \theta_r - \cos \theta_a - \Delta H) \cdot dy \quad (3.14)$$

Mit $\cos \theta_a^d = \cos \theta_a - \frac{1}{2}\Delta H$ und $\cos \theta_r^d = \cos \theta_r + \frac{1}{2}\Delta H$. Durch Integration ergibt sich für die reduzierte Antriebskraft F_R und Widerstandskraft der Kontaktwinkelhysterese F_{Hyst} :

$$F_R = \gamma_{lg} r (\pi r m - 2\Delta H) F_{\text{Hyst}} = 2\gamma_{lg} r \Delta H \quad (3.15)$$

4 Methoden

Die Charakterisierung der hergestellten, nicht angebundenen Polymere erfolgte mittels gängiger Methoden: Gel-Permeations-Chromatographie, Kernresonanz-Spektroskopie sowie ATR-IR-Spektroskopie, welche nur bedingt bzw. unter Zerstörung der Bürstenstruktur für angebundene Polymere anwendbar sind. Zur Charakterisierung der hergestellten Polymerbürsten wurden für den Nanometerbereich Oberflächen-affine Methoden verwendet, die eine Auflösung der Oberfläche im Nanometerbereich ermöglichen, wie Ellipsometrie, Rasterkraftmikroskopie, Weißlichtinterferometrie, Infrarot-Reflexions-Absorptions-Spektroskopie und Kontaktwinkelmessungen verwendet. Im Folgenden werden die für die vorliegende Arbeit vorrangig verwendeten Messmethoden Ellipsometrie und Kontaktwinkel betrachtet.

4.1 Kontaktwinkel-Goniometrie

Als Kontaktwinkel wird in der vorliegenden Arbeit der makroskopische Winkel θ an der Phasengrenze, der zwischen der Tropfenoberfläche und dem Substrat gebildet wird, bezeichnet. Dem gegenüber steht der nicht näher betrachtete mikroskopische Kontaktwinkel θ_m , der bedingt durch die Größenordnung und die damit variierenden Effekte vom makroskopischen Kontaktwinkel abweichen kann (siehe Abbildung 4.1) und anders als θ nicht trivialer Weise experimentell zugänglich ist.

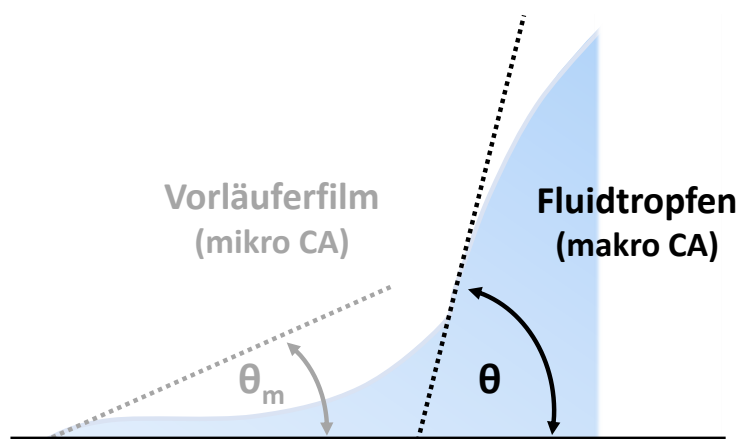


Abbildung 4.1: Schematische Darstellung des mikroskopischen (θ_m) und makroskopischen (θ) Kontaktwinkels.

4.1.1 Aufbau zur Kontaktwinkelbestimmung

Die Bestimmung des Kontaktwinkels erfolgte durch Auswertung des Querschnitts eines mittels optischer Systeme (*high-speed* Kamera) aufgenommen liegenden Tropfens (2 μ L) (*sessile drop* Methode). Die Aufnahmen erfolgten einerseits mittels standardisiertem Kontaktwinkelmessgerät der Firma DATAPHYSICS unter Normklima (23 °C, 50% rH) und andererseits unter Variation der relativen Luftfeuchte (3-97%) an den von Dr. M. Hartmann¹¹⁸ (NMF /TU Da) und M. Heinz (TTD /TU Da) im Rahmen ihrer Doktorarbeit entwickelten Versuchsstände. Eine schematische Darstellung ist in Abbildung 4.2 gezeigt.

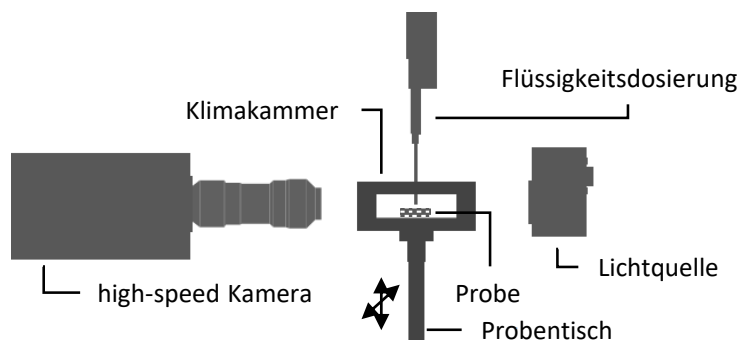


Abbildung 4.2: Schematischer Aufbau eines Kontaktwinkel-Goniometers.

4.1.2 Kontaktwinkelbestimmung

Die Bestimmung der Kontaktwinkel aus den so erzeugten Aufnahmen erfolgten in beiden Fällen durch Auswertung der Grauwerte der aufgenommenen Bilder.

Im Falle des standardisierten Kontaktwinkelmessgeräts (*OC35*, DATA PHYSICS) wurde durch die beigefügte Software die Kontaktfläche zwischen Tropfen und Substrat, die sogenannte Basislinie, sowie die Tropfenkontur ermittelt und anhand dieser digitalen Datenpunkte eine geeignete mathematische Funktion angepasst. Hier kann zwischen zwei Verfahren unterschieden werden. Zum einen die Anpassung einer mathematischen Funktion an die Tropfenkontur mittels Tangente, Kreis und Ellipse und zum anderen die exakte Lösung der YOUNG-LAPLACE-Gleichung an die Tropfenkontur unter Berücksichtigung der physikalischen Eigenschaften des Tropfens (siehe Abbildung 4.3).

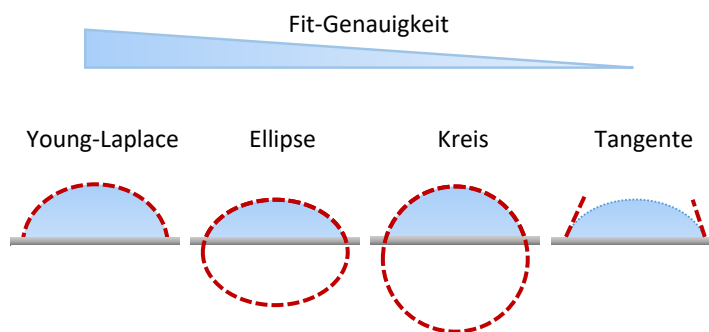


Abbildung 4.3: Schematische Darstellung der Fitting Methoden.

Hierbei zeigt sich die hohe Variation der Genauigkeit der Anpassungsrechnungen. Für Winkel $\alpha < 30^\circ$ zeigte die tangentielle Anpassung deutliche Abweichungen, ebenso verliert die Tropfenkontur ihren elliptischen Charakter mit sinkendem Kontaktwinkel (siehe Tabelle ref). Die YOUNG-LAPLACE-Methode liefert vor allem für hydrophobe ($CA > 90^\circ$) und superhydrophobe ($CA > 120^\circ$) Kontaktwinkel, die einen hoch symmetrischen Tropfen voraussetzen, zuverlässige Ergebnisse.

Die hier in der Arbeit angegebenen Kontaktwinkel wurden mittels YOUNG-LAPLACE-Fitting ausgewertet und aufgrund auftretender Asymmetrie mit ellipsoidischem Fitting verglichen. Es wurde kein signifikanter Unterschied ermittelt. Demnach eignen sich beide Methoden sehr gut, um die Kontaktwinkel liegender Tropfen auf quellbaren Polymerfilmen zu bestimmen.

Tabelle 4.1: Vergleich der Anpassungsrechnungen zur Kontaktwinkelbestimmung anhand unterschiedlicher Standards - Fehler ist in Pixel angegeben.¹¹⁹

Standard	Tangente	Kreis	Ellipse	Young-Laplace
15°	13.7° ± NA	15.0° ± 1.19	15.8° ± 1.66	15° ± 0.24
30°	26.4° ± NA	29.8° ± 1.02	30° ± 0.65	29.9° ± 0.16
60°	60.0° ± NA	60.0° ± 0.99	60.0° ± 0.64	59.7° ± 0.22
120°	117.9° ± NA	97.9° ± 146.71	133.5° ± 11.11	119.6° ± 0.29
170°	155.1° ± NA	125.7° ± 173.82	142.1° ± 48.44	170.9° ± 0.32

4.1.3 Kontaktwinkelbestimmung mittels automatisiertem Drop of EvolutionN Algorithmus

Die Auswertung der mittels der experimentellen Versuchsstände generierten Kontaktwinkelaufnahmen erfolgte durch den hauseigenen MatLab Algorithmus *Drop of EvolutionN: Impact, Imbibition, Spreading, Evaporation* (DENIISE).

M. Heinz (TTD /TU Da) entwickelte im Rahmen des Teilprojektes A04 im SFB 1194 eine MATLAB-Toolbox um den Imbibitionsbereich, den Kontaktwinkel, das Tropfenvolumen, den Tropfenradius und die Tropfenhöhe als Funktion der Zeit in automatisierter Form wiederzugeben. Hierbei lag der Fokus auf die Automatisierung und Konturerkennung von an nicht standardisierten Aufbauten durchgeführten Kontaktwinkelaufnahmen. Ausgehend von einem festen Schwellenwert wird der Kontrast zwischen dem Tropfen und dem verrauschten Hintergrund ebenso wie die Erkennung einer Gradientenänderung für die Bestimmung des Kontaktwinkels herangezogen. Die Wahl der Gradientenänderungspunkte basiert auf der Berechnung von Mittelwerten und ermöglicht die Ermittlung eines Kontaktwinkels auch bei sinkendem Kontrast. Die Zielgröße wird aus der Tropfenform über geometrische Zusammenhänge unter der Annahme sphärischer Symmetrie des Tropfens ermittelt – der Kontaktwinkel wird tangential bestimmt (siehe Abbildung 4.4).

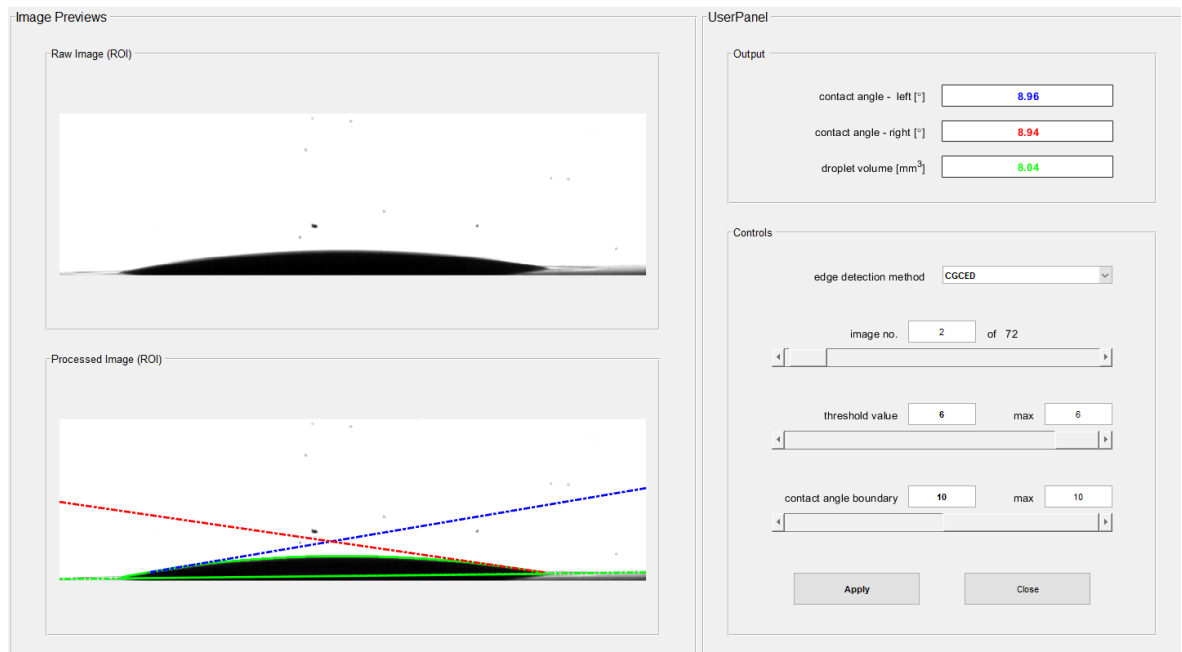


Abbildung 4.4: Screenshot der Benutzeroberfläche des DENIISE-Algorithmus (MATLAB) – grün bestimmte Tropfenkontur, rot/blau ermittelte Tangenten zur Kontaktwinkelbestimmung.

4.2 Ellipsometrie

Die Ellipsometrie ist eine nichtinvasive optische Messmethode zur Bestimmung der Schichtdicke und den physikalischen Konstanten (Brechungsindex n , Extinktionskoeffizient k) dünner Filme auf planaren Oberflächen, deren mathematische Grundlage bereits 1887 von DRUDE entwickelt wurde und bis heute Verwendung findet.^{120–122} Hierbei wird die Änderung des Polarisationszustands von einfallendem Licht bekannter Polarisation nach der Reflexion an der Grenzfläche zweier Materialien mit unterschiedlichen Brechungsindizes bestimmt und die resultierenden Winkel Ψ und Δ mittels eines parametrisierten Modells simuliert.

4.2.1 Theoretische Grundlagen der Ellipsometrie

Transversale elektromagnetische Wellen, deren elektrischer Feldvektor in x-y-Ebene eine definierte Richtung (parallel $[E_p]$ bzw. senkrecht $[E_s]$) besitzen, nennt man polarisiert. Man spricht von s - bzw. p -polarisiertem Licht. Um die Reflexion eines polarisierten Lichtstrahls an einer Oberfläche zu beschreiben, wird die Änderung dieses elektrischen Feldes betrachtet. Die Änderung der Amplitudenverhältnisse (E_p/E_s) sowie die Phasenverschiebungen ($(\delta_p - \delta_s)$) führt zu unterschiedlichen Polarisationszuständen (siehe Abbildung 4.5). Schwingt das elektrische Feld nur entlang einer Achse, so resultiert

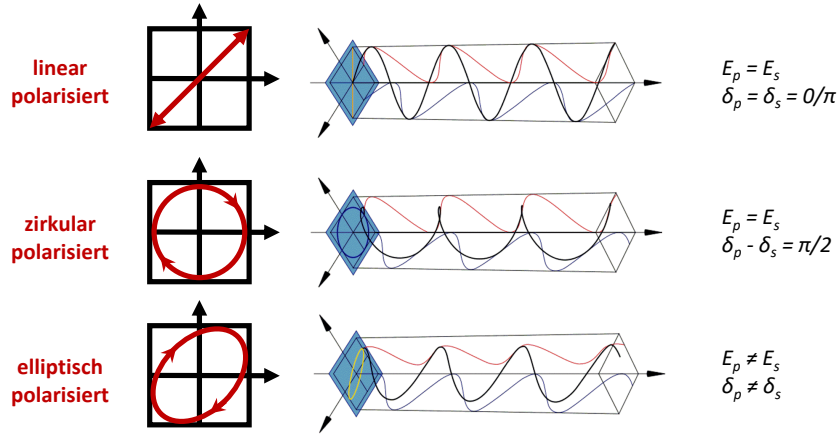


Abbildung 4.5: Schematische Darstellung der Überlagerung von E_p und E_s zu linearer, zirkularer oder elliptischer Polarisation.¹²³

linear polarisiertes Licht. Bei einer Phasenverschiebung zwischen den beiden Komponenten von 90° , mit $E_p = E_s$, entsteht zirkular polarisiertes Licht. Die Polarisation aller anderen Phasenverschiebungen wird als elliptisch bezeichnet.¹²³ Mit bekannter Polarisation des einfallenden (i) Lichts kann die rel. Phasenverschiebung Δ und die rel. Intensitätsänderung Ψ aus der durch die Reflexion an der Oberfläche entstehende Änderung der Polarisation (r) wie folgt bestimmt werden:

$$\tan \Psi = \frac{E_p^r/E_s^r}{E_p^i/E_s^i} \quad (4.1)$$

$$\Delta = ((\delta_p^r) - (\delta_s^r)) - ((\delta_p^i) - (\delta_s^i)) \quad (4.2)$$

Diese ellipsometrischen Parameter werden zur Bestimmung der Schichtdicke und des realen bzw. komplexen Brechungsindex herangezogen.¹²⁴ Ferner lassen sich Rückschlüsse auf den Kristallisationsgrad, die Konstitution und die Rauheit dünner Schichten ziehen.¹²⁰ Bei Mehrschichtsystemen

unterschiedlicher Brechungsindizes ist eine partielle Reflexion des einfallenden Lichtstrahls an den Phasengrenzen zu beobachten. Dabei wird entsprechend des Fresnelschen Reflexionsgesetzes¹²⁵ der einfallende Lichtstrahl an allen Phasengrenzen des Schichtsystems partiell reflektiert und transmittiert (siehe Abbildung 4.6).

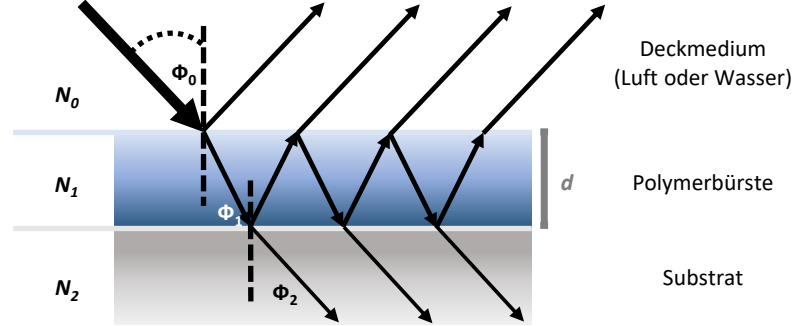


Abbildung 4.6: Schematische Darstellung der Reflexion an einem Schichtsystem mit Φ_1 = Einfallswinkel, Φ_2 = Transmissionswinkel, N_1 = Deckmedium, N_2 = Polymerbürste, N_3 = Substratoberfläche.

Es kommt zur Interferenz der elektromagnetischen Strahlung aller reflektierten Teilstrahlen und somit zur Änderung der Polarisation der gesamten Reflexion.^{122, 124}

Die Reflektivität (P) der Oberfläche wird durch die vom FRESNEL-Koeffizienten abhängigen Reflektionskoeffizienten R_p und R_s des polarisierten Lichtstrahls beschrieben:

$$R_p = \frac{|E_{pr}|}{|E_{pi}|} e^{i(\delta_{pr} - \delta_{pi})} \quad (4.3)$$

$$R_s = \frac{|E_{sr}|}{|E_{si}|} e^{i(\delta_{sr} - \delta_{si})} \quad (4.4)$$

und stellt mit Gleichung 4.1 die Fundamentalgleichung der Ellipsometrie dar:

$$\tan \Psi \cdot e^{i\Delta} = \frac{R_p}{R_s} = \rho \quad (4.5)$$

Zusätzlich findet abhängig von der Absorptionsfähigkeit der bestrahlten Oberfläche eine Dämpfung des einfallenden Lichtstrahls statt. Die Intensitätsänderung wird über den komplexen Brechungsindex n_k , bestehend aus dem reellen Brechungsindex n und dessen Imaginärteil ik , beschrieben. Hierbei wird der Absorptionsindex κ , eine Materialkonstante, als Maß für die Dämpfung der Amplitude herangezogen.¹²⁶

$$n_k = n - ik \quad (4.6)$$

mit $k=n\kappa$ und $i^2 = -1$

Folgend gilt für das in dieser Arbeit verwendete Dreiphasensystem Substrat/Polymer/EinfallsmEDIUM für den komplexen Reflektionskoeffizienten:

$$R_p = \frac{r_p^{01} + r_p^{12} \cdot e^{-i2\beta}}{1 - r_p^{01} \cdot r_p^{12} \cdot e^{-i2\beta}} \quad (4.7)$$

$$R_s = \frac{r_s^{01} + r_s^{12} \cdot e^{-i2\beta}}{1 - r_s^{01} \cdot r_s^{12} \cdot e^{-i2\beta}} \quad (4.8)$$

Die Phasenänderung des Lichtstrahls wird als Phasentiefe β bezeichnet und hängt von der Schichtdicke (d), dem Brechungsindex (n) des Films sowie von dem Einfallswinkel (λ) des Lichtstrahls ab.

$$\beta = 2\pi \left(\frac{d_1}{\lambda} \right) N_1 \cos \Phi_1 \quad (4.9)$$

4.2.2 Nullellipsometrie in externer Reflexion

Ausgehend von einer unpolaren monochromatischen Strahlungsquelle (Lasardiode $\lambda = 658 \text{ nm}$) wird der Lichtstrahl mittels Polarisator zunächst linear und folgend durch einen $\frac{1}{4}$ Kompensator elliptisch polarisiert. Der Lichtstrahl wird im Mehrwinkelverfahren (40° bis 68°) auf das Substrat geleitet und reflektiert (siehe Abbildung 4.7). Der folgende zweite Polarisationsfilter, der Analysator, rotiert gegenüber dem Bezugssystem. Die angeschlossene Photodiode detektiert somit die Intensität des reflektierten Lichtstrahls in Abhängigkeit von der Analysator Stellung.

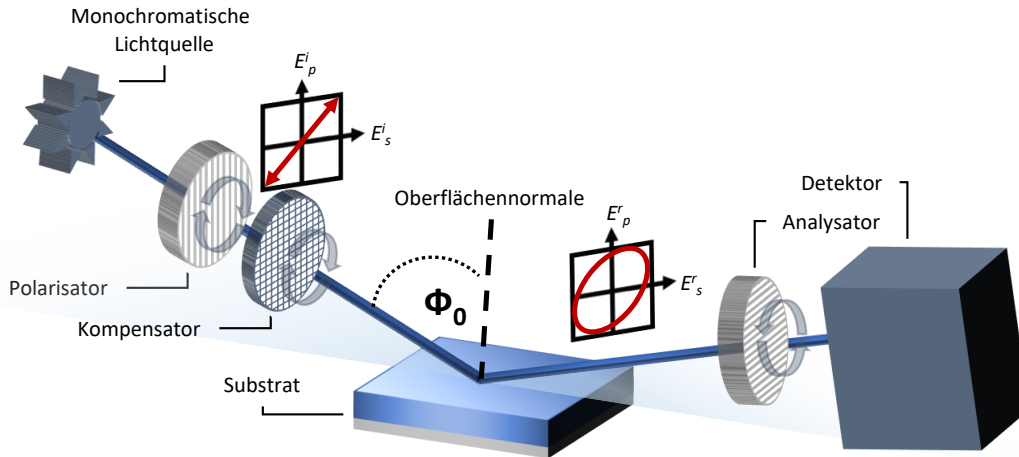


Abbildung 4.7: Schematischer Aufbau eines Nullellipsometers.

Trifft linear polarisiertes Licht in s - oder p -Richtung auf die zu vermessende Probe, weist das reflektierte Licht im Allgemeinen einen elliptischen Polarisationszustand auf. Umgekehrt erzeugt derselbe elliptische Polarisationszustand, in umgekehrter Drehrichtung, eine von der Oberfläche ausgehende linear polarisierte Reflexion, welche durch Rotation eines weiteren Polarisators ausgelöscht werden kann. Dies wird als "Nullung" bezeichnet. Hierbei wird das Minimum des reflektierenden Signals bestimmt.

Mittels geeigneter parametrisierter theoretischer Modelle wurden die experimentellen Ψ - und Δ -Werte unter Annahme eines globalen Minimums mit einem RMSE $x < 0.5$ und Nutzung von Datenbanken interaktiv simuliert. Zur Berechnung der organischen Schichten wurden die Brechungsindizes $n_{\text{Si/SiO}_x} = 3.7$,¹²⁷ $n_{\text{PNIPAm}} = 1.5$ ¹²⁸ und $n_{\text{Luft}} = 1.0$ ¹²⁹ bei variablen Absorptionskoeffizienten herangezogen.

4.2.3 Quellungsmessungen mittels Ellipsometrie

Die ellipsometrischen Messungen zu vollständig gequollenen Polymerbürsten erfolgten unter Wasser und unterliegen ebenso wie trockene bzw. partiell gequollene Schichten den beschriebenen theoretischen Grundlagen. Im Zuge seiner Dissertation zeigte KLEMM⁹⁸ auf, dass die zusätzliche Grenzfläche zwischen dem Deckmedium (Luft) und dem verwendeten Lösungsmittel (Wasser), unter der Voraussetzung eines orthogonalen Einfalls des Lichtstrahls in das Lösungsmittel, vernachlässigt werden kann. Hierzu wurde der Laserstrahl unter zur Hilfenahme einseitig verschlossener Glas-Hohlröhrchen direkt in das Lösungsmittel geleitet (siehe Abbildung 4.8).

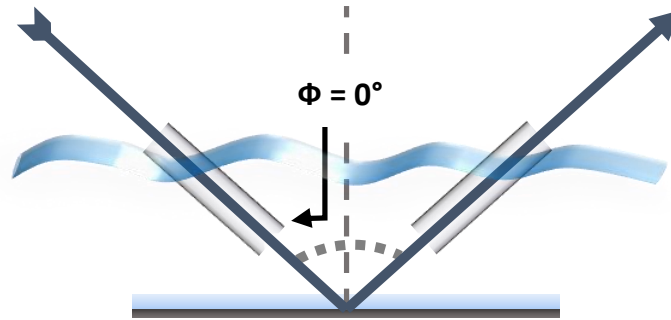


Abbildung 4.8: Schematische Darstellung des Messaufbaus unter Lösungsmittel - in Anlehnung an KLEMM⁹⁸

Mittels geeigneter theoretischer Modelle wurden die experimentellen Ψ - und Δ -Werte unter Annahme eines globalen Minimums und einem RMSE $x < 0.5$ simuliert. Zur Berechnung der organischen Schichten wurden die $n_{\text{Si/SiO}_x} = 3.7$,¹²⁷ $n_{\text{PNIPAm}} = 1.5$ ¹²⁸ und $n_{\text{Wasser}} = 1.33$ ¹²⁹ bei variablen Absorptionskoeffizienten herangezogen.

5 Darstellung oberflächengebundener Polymerfilme

5.1 Synthese und Anbindung

Zur Erzeugung isotroper und homogener Polymersysteme wurden Literatur-bekannte amid-funktionale ATRP-Initiatoren für Modellpolymerisationen in Lösung und zur Oberflächenanbindung dargestellt. Zur Vernetzung der oberflächengebundener Polymerbürsten wurde zusätzlich ein polymerisierbares Ureidopyrimidin-Derivat als Vernetzer synthetisiert. Für Details zur Durchführung siehe Kapitel 12.

5.1.1 Synthese des amid-basierten Modellinitiators (**3**)

Der bereits bei COUET *et al.*⁹⁷ als freier Modellinitiator für die ATRP von Poly-*N*-isopropylacrylamid (PNIPAm) verwendete Initiator 2-Bromo-*N*-butyl-2-methylpropanamid (**3**), wurde durch Amidierung von *n*-Butylamin (**1**) mit 2-Bromoisobutyrbromid (**2**) in Gegenwart von Triethylamin als Base dargestellt (siehe Schema 5.1).

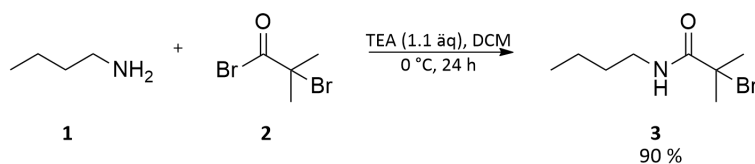


Abbildung 5.1: Schematische Darstellung von 2-Bromo-*N*-butyl-2-methylpropanamid (**3**).

Die NMR-spektroskopische Untersuchung des Modellinitiators lieferte NMR-Daten, die mit den Referenzwerten übereinstimmte.⁹⁷

5.1.2 Synthese des oberflächengebundenen Initiators (6)

Grundvoraussetzung für homogene Polymerbürsten ist ein oberflächengebundenes Initiatorsystem, welches selbstorganisierende Monoschichten ausbildet. Hierzu wurde in einer zweistufigen Synthese das dem Modellinitiator ähnelnde 2-Bromo-*N*-(3-(chlorodimethylsilyl)propyl)-2-methylpropanamid (**6**) mit einer Organohalogenid-funktionalen Kopfgruppe, welche die ATRP initiierenden Eigenschaften der Oberfläche determiniert, sowie einer Chlorsilan-Funktionalisierung in der Ankergruppe für native Siliziumoxid Substrate (Si/SiO_x, Glas) dargestellt (siehe Schema 5.2) synthetisiert. Zunächst wurde Allylamin (**4**) durch Amidierung mit 2-Bromoisobutylbromid (**2**) in das Zwischenprodukt **5** überführt und mittels Hydrosilylierung mit Dimethylchlorsilan zu **6** umgesetzt.²¹

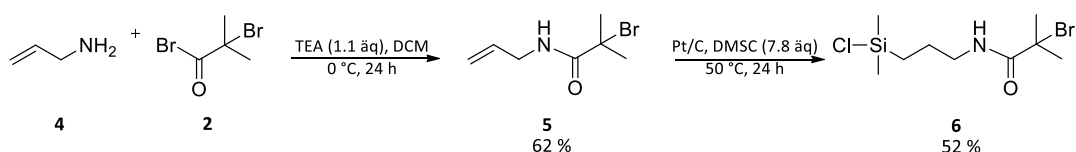


Abbildung 5.2: Schematische Darstellung der Synthese des Initiators 2-Bromo-*N*-(3-(chlorodimethylsilyl)propyl)-2-methylpropanamid (**6**).

Die NMR-spektroskopische Untersuchungen der Verbindungen lieferten NMR-Daten, die mit den Referenzwerten übereinstimmten.²¹

5.1.3 Oberflächen Immobilisierung des Initiators 6

Die Immobilisierung des als selbst-anordnende Monolage (SAM) fungierenden ATRP-Initiators erfolgte durch die spontane Abscheidung beim Eintauchen des Substrates in Lösung (siehe Schema 5.3). Hierbei reagieren die Oberflächen-affinen funktionellen Gruppen (Ankergruppen) unter Ausbildung einer kovalenten Bindung mit der Oberfläche und Abscheidung des TEA·HCl Komplexes als farbloses Präzipitat. Mit Belegung aller verfügbaren Oberflächenplätze terminiert sich der Prozess eigenständig. Dabei entstehen definierte, hoch geordnete, monomolekulare Schichten.¹³⁰

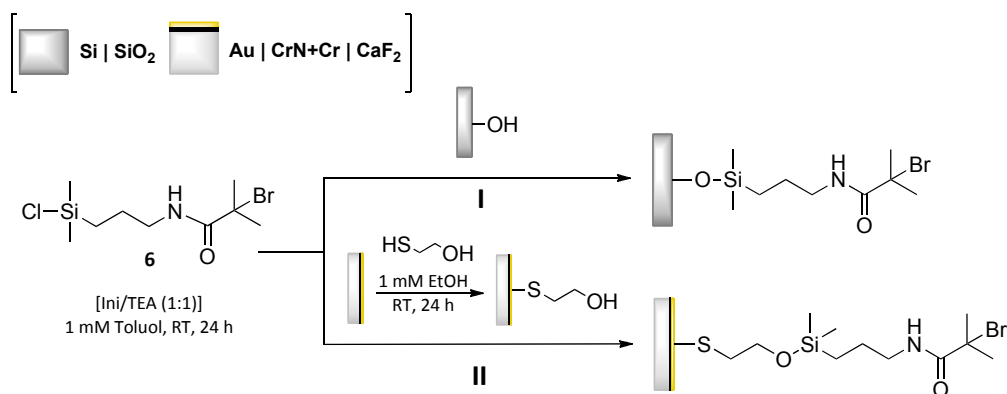


Abbildung 5.3: Schematische Darstellung der Chemisorption des ATRP-Initiators **6** auf unterschiedlichen Substraten - *I* Siliziumwafer bzw. Glas, *II* Gold.

Zur Untersuchung der im späteren Verlauf erwähnten Dünnschichtverdampfung (siehe Kapitel 8.1.1) mittels Infrarot (IR) Aufnahmen, erfolgte die Immobilisierung des Initiators auf einem Kalziumfluorid (CaF₂) Einkristall als optisches Trägermaterial mit einer hohen, breitbandigen Transmission im IR

Bereich (bis 8 μm). Um eine Anbindung des ATRP-Initiators **6** zu ermöglichen, wurden hierfür die mit einer 500 μm CrN/Cr Adhäsionsschicht versehenen CaF_2 -Träger mit 80 nm Gold bedampft. Da Gold-Schwefelverbindungen eine Bindungsstärke im Bereich von ca. 44 kcal/mol aufweisen, wurde zur Immobilisierung des ATRP-Initiators auf Gold Substraten die Ankergruppe um eine Thiolverbindung erweitert (siehe Schema 5.3 II).^{131, 132} Dies führt zu einer Variation des *Spacers* durch die Anpassung der Ankergruppe an das jeweilige Substrat ohne Modifikation der für die ATRP benötigten Kopfgruppe.

Die chemische und physikalische Charakterisierung der selbst-anordnenden Monolage erfolgte zunächst indirekt mittels Ellipsometrie und Kontaktwinkel-Goniometrie. Die dabei erhaltenen Werte für die Schichtdicke von $1.6 \text{ nm} \pm 0.6 \text{ nm}$ und dem Wasserkontaktwinkel von $75.2^\circ \pm 0.8^\circ$ sind charakteristisch für den ATRP-Initiator **6** und stimmen mit den Referenzwerten ($d=1.7 \text{ nm}$,¹³³ CA 74° ²¹) überein. Rasterkraftmikroskopische Messungen zeigten weiter eine homogene Verteilung, welche eine rms-Rauigkeit von 0.45 nm bis 0.84 nm hatten (siehe Abbildung 5.4).

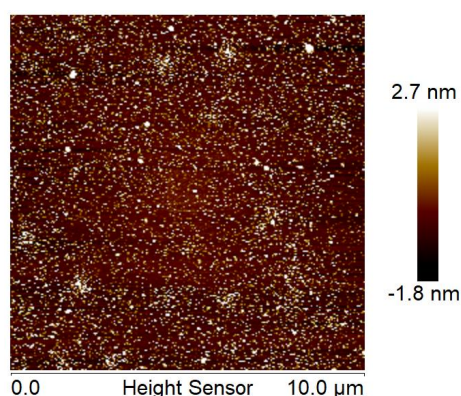
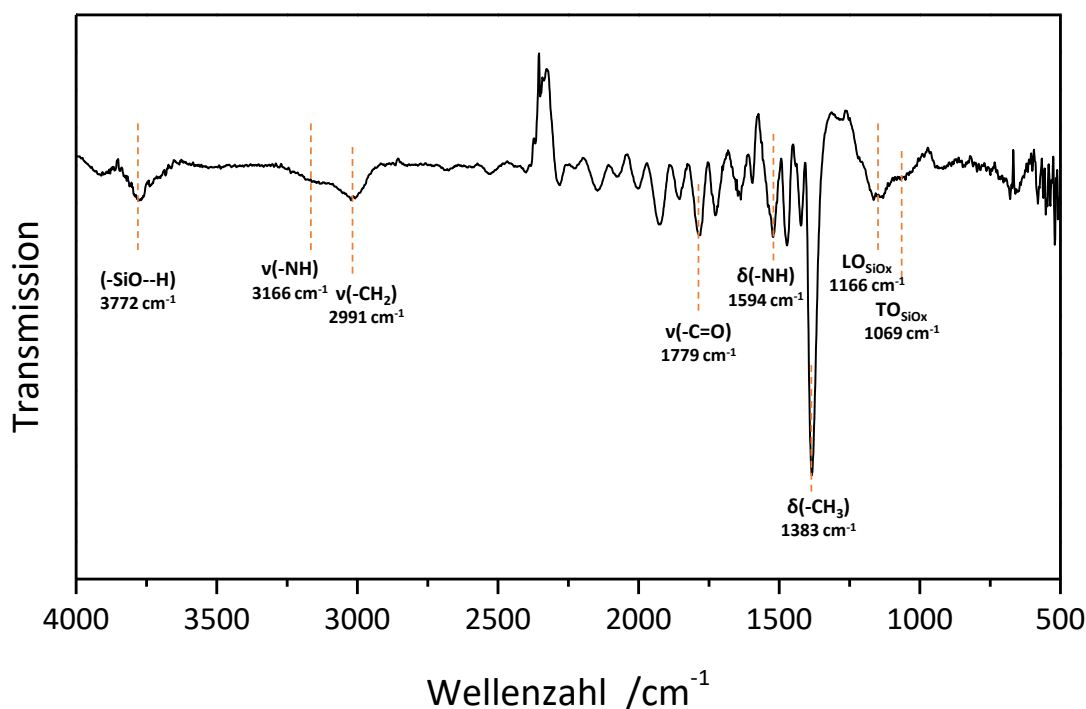


Abbildung 5.4: AFM-Aufnahme eines mit dem ATRP-Initiator **6** modifizierten Siliziumwafers.

Hingegen erwiesen sich die FTIR-spektroskopischen Aufnahmen des SAMs, aufgrund der geringen Schichtdicke (1.6 nm) und der daraus resultierenden sehr geringen Signalintensität, als nicht trivial. Folglich wurde zur Charakterisierung eine Mischform der Transmissions und Reflexionsinfrarotspektroskopie, die Infrarot-Reflexions-Absorptions-Spektroskopie (IRRAS), verwendet. Für IRRASpektroskopische Untersuchungen wird hierbei die Oberfläche mit *s*- oder *p*-polarisierten Infrarotstrahlen im streifenden Einfall (80°) bestrahlt, welche an der Substratschicht partiell reflektiert bzw. absorbiert wird und, durch Unterdrückung der parallelen Schwingungskomponenten und Verstärkung der orthogonalen Vibrationen, zu einer Maximierung des Signal-Rausch-Verhältnisses beiträgt. LEITNER *et al.*¹³⁴ zeigten in IR-spektroskopischen Untersuchungen, dass die Reflexionseigenschaften von Silizium unterhalb denen von hochorientiertem pyrolytischen Graphit (HOPG) liegt und somit der Einfallswinkel von 80° nicht ganz ideal ist. Demnach ist die IRRASpektroskopische Untersuchung von Monolagen auf Silizium basierten Substraten nicht ganz trivial. Die Aufnahme der IRRASpektren fand gegen Gold als Referenz (*Background*) mit *p*-polarisiertem Licht statt. Zusätzlich wurde das Spektrum eines unbeschichteten Substrats von den gemessenen Spektren der beschichteten Substrate subtrahiert. Die Signale bei 2338 cm^{-1} sind ein Subtraktionsprodukt der beschichteten Oberfläche von der unbeschichteten Oberfläche und deuten auf eine Alkyl-Verunreinigung der unbeschichteten Oberfläche hin (siehe Abbildung 5.5).


Abbildung 5.5: IRRA-Spektrum des oberflächengebundenen Initiaotr **6** auf Siliziumwafer.

Das IRRA-Spektrum des oberflächengebundenen ATRP-Initiators **6** zeigt im Bereich von 1005 cm^{-1} bis 1221 cm^{-1} ein breites Signal mittlerer Intensität, welches den relevanten Schwingungen der Si-O-Si-Bindung der oxidierten Silizium Oberfläche zuzuordnen ist. Hierbei wird zwischen der transversal-optischen Schwingung (TO, parallel zur Film-Oberfläche) bei 1069 cm^{-1} und der longitudinal-optischen Schwingung (LO, senkrecht zur Film-Oberfläche) bei 1166 cm^{-1} unterschieden. Die Abweichung vom Literaturwert (transversal-optische Schwingung 1000 cm^{-1} bis 1150 cm^{-1} bzw. longitudinal-optische Schwingung 1200 cm^{-1} bis 1260 cm^{-1}) und ihre geminderte Intensität spricht für eine erfolgreiche Beschichtung des nativen Substrates.^{135,136} Zusätzlich verdeutlicht das Vorhandensein des Signals, dass, aufgrund der hohen Dichte der Hydroxyl-Gruppen ($3\text{-}5 \text{ OH-Gruppen/nm}^2$ ¹³⁷) und der sterischen Hinderung des SAMs, zu erwarten war, nicht alle Oberflächen terminierende Hydroxyl-Gruppen mit **6** umgesetzt wurden. Das breite Signal mittlerer Intensität bei 3772 cm^{-1} ist charakteristisch für wasserstoffbrückengebundene Silanolgruppen auf SiO_2 -Substraten¹³⁸ und spricht ebenfalls für die Anbindung des Initiators **6** auf dem Siliziumsubstrat.

Weiter ist eine Bande bei 2991 cm^{-1} zu erkennen, welche im Bereich der symmetrischen und asymmetrischen Valenzschwingungen der Methylen-Gruppen¹³⁹ der Propyl-Kette des Initiators liegt und eine Schulter bei 3166 cm^{-1} aufweist, die der Valenzschwingung der Amin-Gruppe zuzuordnen ist. Aufgrund der Breite des Signals ist eine detailliertere Differenzierung der Valenzschwingungen nicht möglich. Die Deformationsschwingungen der Methylen-Gruppen waren im Fingerprintbereich bei 1467 cm^{-1} und 1419 cm^{-1} zu finden. Die spezifische Bande bei 1594 cm^{-1} entspricht der Deformationsschwingung der Amin-Gruppe im ATRP-Initiator, während die benachbarten Signale bei 1643 cm^{-1} und 1516 cm^{-1} auf eine Protonierung der Amin-Gruppe bei Kontakt mit Luftfeuchtigkeit verweisen.¹³⁹ Die Valenzschwingung bei 1779 cm^{-1} entspricht der Carbonyl-Gruppe der Kopfgruppe des Initiators. Im Fingerprintbereich ist das charakteristische Signal mit starker Intensität bei 1383 cm^{-1} deutlich als Deformationsschwingung der Methyl-Gruppen zu identifizieren. Dem gegenüber konnte die Bande für das Bromid nicht näher aufgelöst werden.

5.1.4 Synthese des vernetzbaren Monomers NB-UPyA

Als thermoresponsiver²⁸ dynamischer Vernetzer wurde durch Umsetzung von MIS und ICEMA in DMSO das Ureidopyrimidin-funktionalisierte Acrylatmonomer (UPyA) synthetisiert,¹⁴⁰ welches auf Wasserstoffbrückenbindungen-basierend²⁷ stabile und reversible Vernetzungspunkte in Gegenwart von Wasser²⁶ ausbildet. Um im folgenden gezielte Gradienten durch lokales Vernetzen der Polymerbürsten zu Polymernetzwerken zu realisieren, wurden die vernetzenden Eigenschaften von UPyA mittels UV-labiler Photoschutzgruppe maskiert (NB-UPyA; siehe Schema 5.6).

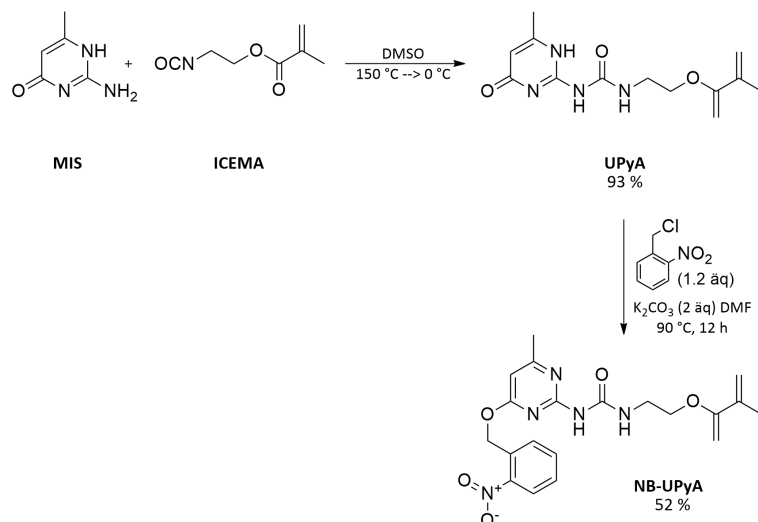


Abbildung 5.6: Schematische Darstellung des photogeschützten Ureidopyrimidin-funktionalisierte Acrylatmonomer **NB-UPyA**.

Die NMR-spektroskopischen Untersuchungen des Ureidopyrimidin-funktionalisierten Acrylatmonomers lieferten NMR-Daten, die mit den Referenzwerten übereinstimmten.^{26, 140}

Die Absplattung der photolabilen Nitrobenzyl-Schutzgruppe erfolgt mittels UV-Licht bei $\lambda = 254\text{ nm}$ unter *in situ* Vernetzung durch Ausbildung von vier Wasserstoffbrückenbindungen (siehe Abbildung 5.7).

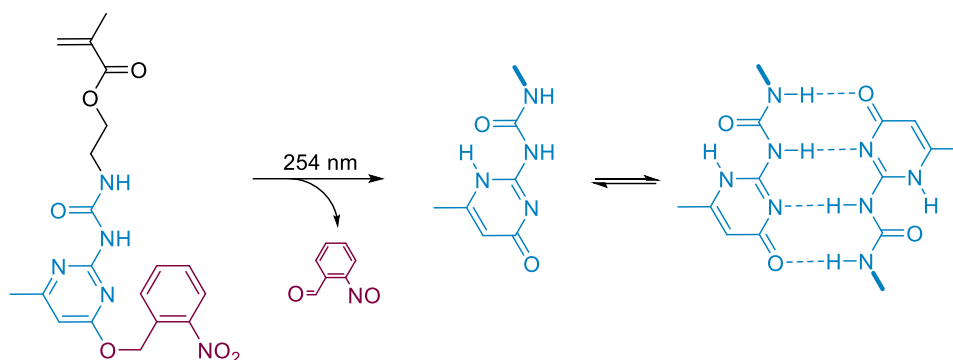


Abbildung 5.7: Schematische Darstallung der Absplattung der photolabilen Nitrobenzyl-Schutzgruppe und *in situ* Vernetzung unter Ausbildung von vier Wasserstoffbrückenbindungen.

5.2 Darstellung von oberflächengebundener Polymerbürsten

Die Darstellung isotroper und homogener Poly(*N*-isopropylacrylamid)-Bürsten definierter Schichtdicke erfolgte durch Oberflächen-initiierte Atomtransfer-Radikalpolymerisation mittels *grafting-from* Ansatz auf zumeist metallischen Substraten. YAMAMOTO *et al.*⁴⁸¹⁴¹ zeigten in ihren Studien zu dicht gepackten Polymerbürsten die Vergleichbarkeit der molekularen Eigenschaften oberflächengebundener und freier Polymere auf. Folgend wurde in dieser Arbeit zunächst in Modellversuchen der Einfluss des Lösungsmittels auf den Reaktionsverlauf und das damit verbundene Molekulargewicht, bzw. der resultierenden Schichtdicke, am freien Polymer untersucht. Zusätzlich ermöglicht die Betrachtung des freien Polymers die Berechnung der Pfropfdichte σ der Polymerbürste über Gleichung 5.1⁹

$$\sigma = \frac{6.023 \cdot h \cdot \rho \cdot 100}{M_N} \quad (5.1)$$

Hier ist σ die Pfropfdichte in Ketten/nm², ρ die Polymerdichte (1.1 g cm⁻³), h die Polymerbürstenhöhe und M_N die mittels GPC bestimmte mittlere Molmasse.

Die Struktur oberflächengebundener Polymere kann über den Abstand zwischen den einzelnen Pfropfpunkten definiert werden. Mit Verringerung des Abstandes der Pfropfpunkte zueinander findet eine Überlappung der getropften Ketten statt. Dies markiert den Übergangspunkt zwischen einem Regime mit einer einzelnen gepfropften Kette (Pilz Konformation) und einem Bürstenregime. Demnach beschreibt die Anzahl der Ketten, die eine Fläche einnehmen, die Pfropfdichte. Die Pfropfdichte ist dabei ein Parameter zur Beurteilung des bürstenartigen Charakters eines gepfropften Films.

5.2.1 Atom Transfer Radikalpolymerisation von NIPAm in DMF

Die Modellpolymerisationen erfolgten in Anlehnung an MATYJASZEWSKI *et al.*¹⁴² unter Verwendung von Cu^ICl und Me₆TREN als Katalysatorsystem (NIPAm/Ini/Cu^ICl/Me₆TREN 1000:1:10:10) in DMF. Zum Erhalt von freiem Polymer für folgende GPC Analysen wurde der freie Initiator (**3**) bzw. für die SI-ATRP mit Initiator **6** adherierte Substrate verwendet. Im Hinblick auf die thermische Labilität der für die Adsorption auf Gold benötigten Thiolverbindungen fand die Polymerisation entgegengesetzt der Literatur bei Raumtemperatur statt.^{131, 132}

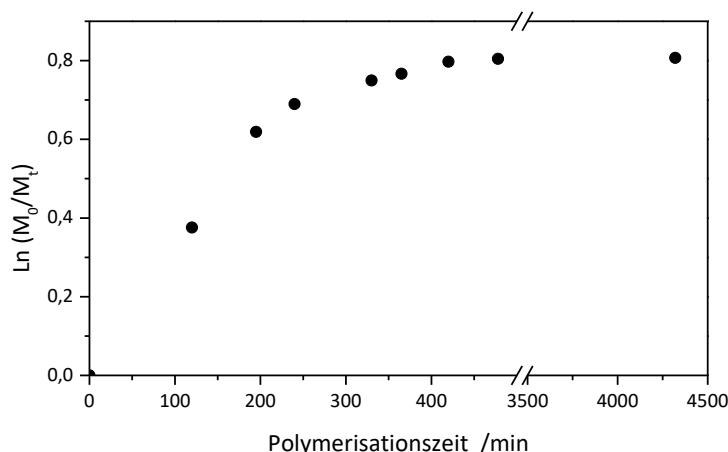


Abbildung 5.8: Kinetische Auftragung erster Ordnung ($\ln(M_0/M_t)$ als Funktion der Polymerisationszeit) der Polymerisation von NIPAm in DMF (1.33 M) bei 23 °C - NIPAm/Ini/Cu^ICl/Me₆TREN 1000:1:10:10.

Die kinetische Auftragung erster Ordnung der Polymerisation von NIPAm in DMF zeigt bei Polymerisationszeiten bis 200 Minuten eine zunächst linear verlaufende quasi-lebende Polymerisation

(siehe Abbildung 5.8). Diese Linearität des Polymerisationsverlaufs spiegelt sich weitestgehend in den mittels GPC bestimmten Molmassen wieder und zeigt eine Stagnation bei einem Monomerumsatz von 30% (siehe Abbildung 5.9), was einer Polymerisationszeit von 250 Minuten in Abbildung 5.8.

Folglich dominieren ab einer Polymerisationszeit von 250 min Terminierungsreaktionen, welche mit 30% Monomerumsatz die Polymerisation zum Erliegen bringen, wie eine Fortführung der Reaktion bis zu 72 Stunden veranschaulicht (siehe Abbildung 5.8). Unter den gewählten Reaktionsbedingungen konnten die in der Literatur publizierten Molmassen von $M_N = 73\,000\text{ g mol}^{-1}$ bei einer Dispersität (\bar{D}) von 1.19 nicht erreicht werden. Die Dispersität lag bei $\bar{D} = 1.27$ und entspricht allgemein den Dispersitäten, die durch eine ATRP erzielt werden können. Allerdings war das maximal erreichte Molekulargewicht mit $29\,000\text{ g mol}^{-1}$, welches nach Gleichung 5.1 einer Schichtdicke von 22 nm entsprechen würde und nicht den postulierten 55 nm, zu gering (siehe Abbildung 5.9). Die nach Gleichung 5.1 bestimmten theoretischen Molmassen sind in Abbildung 5.9 als Linie aufgetragen. Da die Adaption vom Polymer/Monomer am Katalysator den Grad der während der Polymerisation erreichten Kontrolle definiert, ist in diesem Zusammenhang nicht eindeutig geklärt, ob der Kettenabbruch oder die Deaktivierung des Katalysators die Polymerisation terminiert.

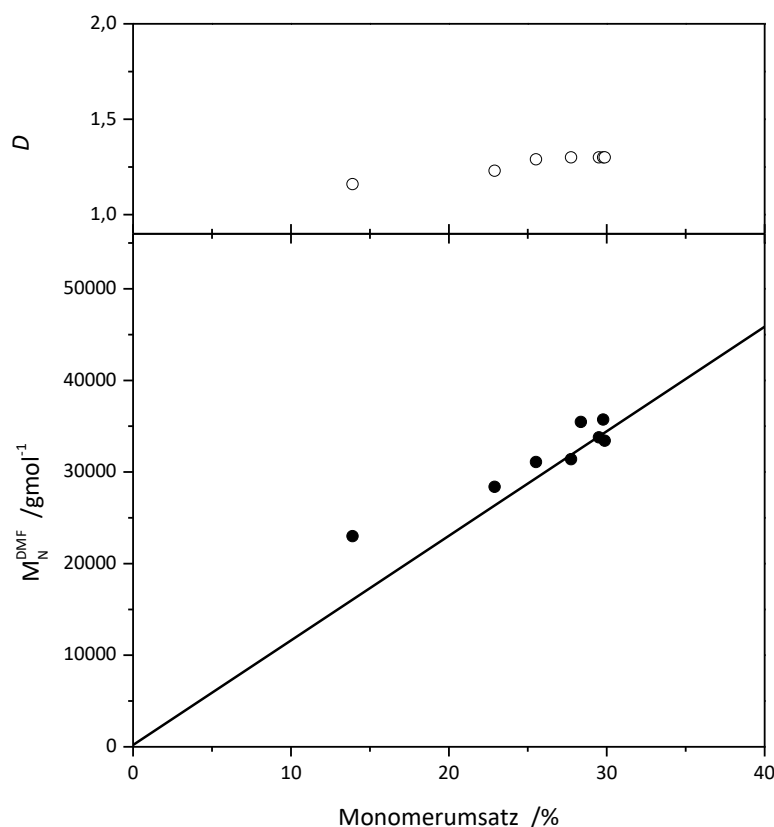


Abbildung 5.9: Graphische Auftragung der mittels GPC bestimmten Molmasse und der zugehörigen Dispersität als Funktion des Monomerumsatzes und die nach Gleichung 5.1 erwartete Masse (*Linie*). Polymerisation von NIPAm in DMF (1.33 M) bei 23 °C - NIPAm/Ini/Cu^ICl/Me₆TREN 1000:1:10:10.

Im Folgenden wurde zur Maximierung der Molmasse und somit der Schichtdicke in einer analogen Polymerisation die eingesetzte Monomerkonzentration bei gleichbleibender Polymerisationszeit erhöht. Aufgrund der eintretenden Terminierungsreaktionen ab 250 min wurde die Polymerisationszeit auf 4 Stunden gesetzt. Die mittels GPC bestimmten Molmassen dieser Polymerisation von NIPAm in DMF zeigen ebenfalls eine linear verlaufende Polymerisation bei einer Dispersität (\bar{D}) von 1.28 (siehe

Abbildung 5.10 *links*), welche zu einem linearen Anstieg der Schichtdicke mit steigendem Monomerumsatz führte (siehe Abbildung 5.10 *rechts*). Durch Variation der eingesetzten Monomerkonzentration bei Erhalt der Polymerisationszeit (4 h) konnte somit eine Erhöhung des Molekulargewichts auf $69\,000\text{ g mol}^{-1}$ mit einer maximalen gemessenen Schichtdicke von 50 nm erzielt werden. Entsprechend Gleichung 5.1 wurde eine Pfropfdichte von 0.5 Ketten/nm^2 für die charakterisierten PNIPAm-Bürsten ermittelt und verdeutlichen die für Polymerbürsten typische dicht gepackte Anordnung. Allerdings konnte auch unter diesen Reaktionsbedingungen der Monomerumsatz 46% nicht übersteigen. Folglich konnten in DMF als Polymerisationsmedium nur Polymerbürsten von maximal 50 nm Dicke erzielt werden, welche für die gewünschte Spannweite folgender Versuchsreihen zu gering ist (siehe Abbildung 5.10).

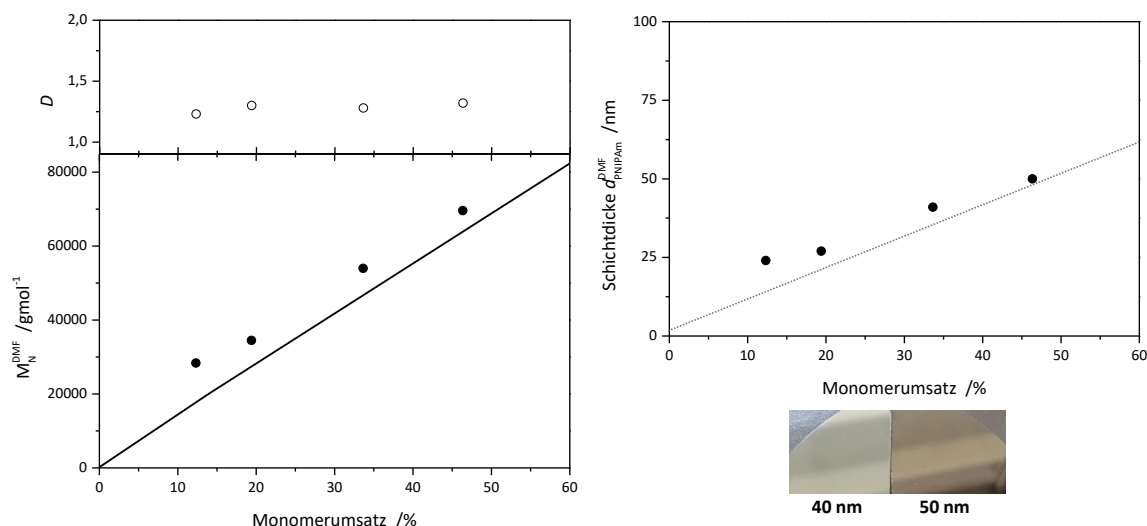


Abbildung 5.10: *links* Graphische Auftragung der mittels GPC bestimmten Molmasse und der zugehörigen Dispersität als Funktion des Monomerumsatzes und die nach Gleichung 5.1 erwartete Masse (*Linie*). *rechts* Graphische Auftragung der mittels Ellipsometrie bestimmten Schichtdicke als Funktion des Monomerumsatzes (*gepunktete Linie: guide-to-eye*), sowie fotografische Aufnahme. SI-ATRP von NIPAm in DMF bei 23°C - NIPAm/Ini/Cu^ICl/Me₆TREN 2000:1:10:10.

5.2.2 Atom Transfer Radikalpolymerisation von NIPAm in Wasser

Um eine höhere Variation später resultierender Schichtdicken der Polymerbürste zu erhalten, wurde die von MILLARD *et al.* publizierte beschleunigte Reaktionsführung der ATRP von NIPAm in reinem Wasser als Lösungsmittel herangezogen.¹⁴³ Zur Vergleichbarkeit wurden die in Kapitel 5.2.1 verwendeten Polymerisationsparameter beibehalten.

Abbildung 5.11 veranschaulicht eine nahezu lineare Steigung über den gesamten kinetischen Plot erster Ordnung mit der Polymerisationszeit mit einem starken Anstieg zu Beginn, welcher ab einer Polymerisationszeit von 50 min abflacht. Diese nahezu lineare Abhängigkeit des natürlichen Logarithmus (\ln) lässt eine konstante Menge wachsender Radikale bei geringen Abbruchreaktionen vermuten.

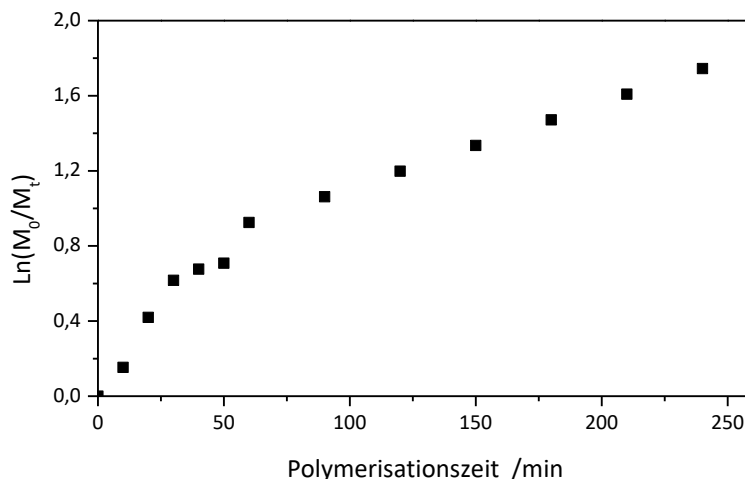


Abbildung 5.11: Kinetische Auftragung erster Ordnung ($\ln(M_0/M_t)$ als Funktion der Polymerisationszeit) der Polymerisation von NIPAm in Wasser (1.33 M) bei 23 °C - NIPAm/Ini/Cu^ICl/Me₆TREN 1000:1:10:10.

Hingegen weisen die mittels GPC bestimmten Molmassen (siehe Abbildung 5.12) einen linearen Anstieg bis zu einem Monomerumsatz von 35% auf und zeigen folgend eine starke Streuung zwischen 60 000 g mol⁻¹ und 100 000 g mol⁻¹. Hierbei sind die bestimmten Molmassen bis zu einem Monomerumsatz von 35%, trotz einer leichten Differenz, mit den theoretisch erwarteten Molmassen (Linie 5.12) vergleichbar und weichen mit zunehmendem Monomerumsatz stark von den erwarteten Werten ab. Ebenso entsprechen die erhaltenen Dispersitäten (\bar{M}_w/\bar{M}_n 2.0-3.5) nicht denen einer kontrollierten ATRP. Allerdings konnte bei einer Polymerisationszeit von 250 min einen Monomerumsatz von 90% erreicht werden. Die nach Gleichung 5.1 bestimmten theoretischen Molmassen sind in Abbildung 5.12 als Linie aufgetragen.

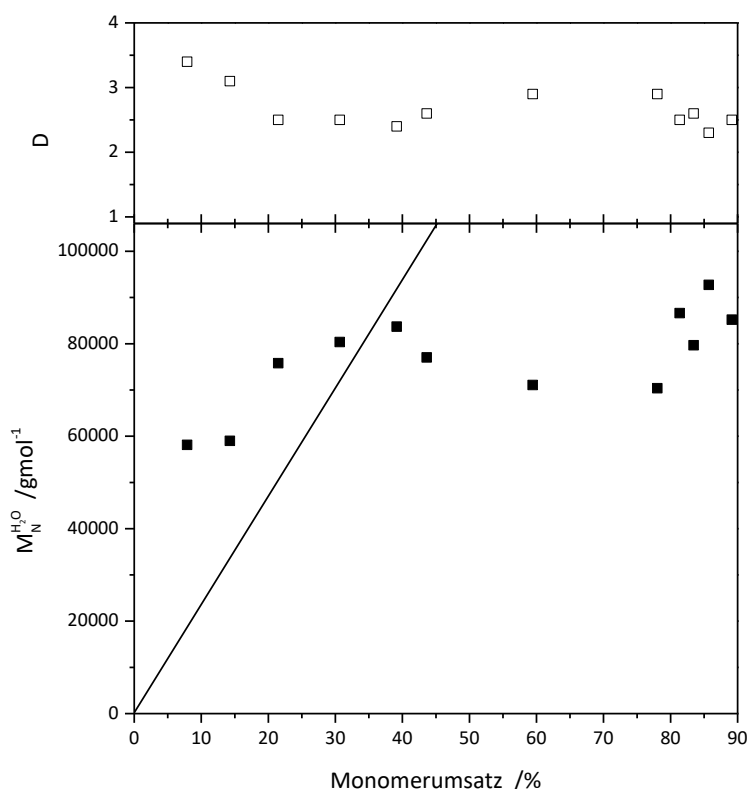


Abbildung 5.12: Graphische Auftragung der mittels GPC bestimmten Molmasse (unten) und der zugehörigen Dispersität als Funktion des Monomerumsatzes und die nach Gleichung 5.1 erwartete Masse (*Linie*). Polymerisation von NIPAm in Wasser (1.33 M) bei 23 °C - NIPAm/Ini/Cu^ICl/Me₆TREN 1000:1:10:10.

Die Diskrepanz der mittels GPC bestimmten Molmasse zum Umsatz, die Abweichung der Messwerte von den theoretisch berechneten Werten und der sprunghafte Anstieg deutet eine langsame Initiation des Kettenwachstums durch den Initiator ebenso wie auch das Vorhandensein von Ketten-transfer Reaktionen an (siehe Abbildung 5.12). Die in der Literatur vermerkte Dispersität von 1.3 konnte in dieser Variation der Reaktionsführung nicht erreicht werden. Die Betrachtung der Dispersität ($D = 3$) veranschaulicht zudem den Kontrollverlust der ATRP zu einer freien Radikalik mit einer breiten Molekulargewichtsverteilung, welche auf eine niedrige Gleichgewichtskonstante des Metallkatalysators in Wasser zurückgeführt werden könnte. Demnach wäre eine große Anzahl wachsender Polymerketten zu Beginn der Reaktion vorhanden, welche vor dem Deaktivieren zur ruhenden Spezies durch Kopplungsreaktionen enden. Des Weiteren kann die Erhöhung der Reaktivität durch Wasser, mittels Komplexbildung über Wasserstoffbrückenbindungen der im Monomer wie Polymer vorhandenen Amidgruppen, den Reaktionsverlauf stören und begünstigt den aufgetretenen Gel-Effekt. Ebenso konnte keine signifikante Besserung der erhaltenen Messwerte durch Absenken der Reaktionstemperatur oder Änderung des Katalysatorsystems erzielt werden.

Betrachtet man als nächstes die Oberflächen initiierte Polymerisation zeigt die Auftragung der mittels Ellipsometrie bestimmten Schichtdicke als Funktion des Monomerumsatzes eine lineare Zunahme der Schichtdicke mit steigendem Umsatz, welche wie angestrebt die in DMF als Polymerisationsmedium erhaltenen Schichtdicken übersteigen (siehe Abbildung 5.13). Monomerumsätze von $x > 70\%$ haben Schichtdicken von 200 nm nicht überschritten und wurden nicht gesondert aufgeführt.

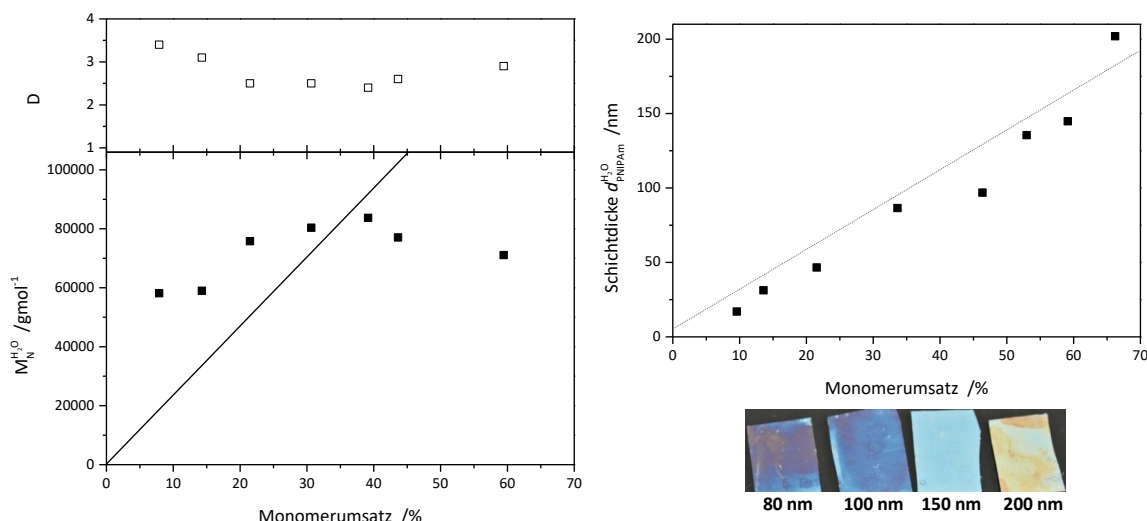


Abbildung 5.13: *links* Graphische Auftragung der mittels GPC bestimmten Molmasse und der zugehörigen Dispersität als Funktion des Monomerumsatzes und die nach Gleichung 5.1 erwartete Masse (*Linie*). *rechts* Graphische Auftragung der mittels Ellipsometrie bestimmten Schichtdicke als Funktion des Monomerumsatzes (*gepunktete Linie: guide-to-eye*), sowie fotografische Aufnahme. SI-ATRP von NIPAm in Wasser bei 23 °C - NIPAm/Ini/Cu^ICl/Me₆TREN 1000:1:10:10.

Allerdings spiegelt sich die Erhöhung der Reaktivität, durch Komplexierung über Wasserstoffbrückenbindungen der Amidgruppen und das damit begünstigte Auftreten des Gel-Effekts bei einer Reaktionsführung in Wasser, in der Inhomogenität der Polymerbürste auf dem Substrat wieder (Foto 5.13). Hierbei waren lokal Differenzen von 10 nm bis 25 nm innerhalb eines Substrates festzustellen, welche aufgrund der Messmethode nicht näher aufgelöst werden konnten. Ebenso konnte keine signifikante Reduzierung der Inhomogenität unter Erhalt der Schichtdicke mit einer Änderung der Reaktionsführung erzielt werden. Somit stellt die Auftragung 5.13 nur einen relativen Trend des Polymerisationsverlaufs dar und zeigt keine absoluten Werte. Die hieraus resultierenden oberflächengebundenen Polymerbürsten entsprachen den für die in dieser Arbeit angedachten Schichtdicken, konnten allerdings aufgrund der Inhomogenität entlang eines Substrates nicht in den folgenden Versuchsreihen eingesetzt werden.

5.2.3 Atom Transfer Radikalpolymerisation von NIPAm in DMF/Wasser

Ein Vergleich der Versuchsreihen in DMF und Wasser als Lösungsmittel verdeutlicht den signifikanten akzelerativen Einfluss von Wasser auf den Polymerisationsverlauf und somit auf das Molekulargewicht bzw. die resultierende Schichtdicke. Im Folgenden erfolgte die Polymerisation in Anlehnung an YE und NARAIN¹⁴⁴ unter Erhalt der beschleunigenden Wirkung auf die Reaktionsführung als Wasser gestützte ATRP mit einem Mischungsverhältnis von DMF/H₂O 4:1. Zur Vergleichbarkeit wurden die in Kapitel 5.2.1 verwendeten Polymerisationsparameter beibehalten. Entsprechend den vorherigen Polymerisationen steigt sowohl der kinetische Plot (siehe Abbildung 5.14) als auch die Molmasse linear mit der Polymerisationszeit an (siehe Abbildung 5.15). Die mittels GPC bestimmten Molmassen weichen von der theoretisch berechneten Masse ab und liegen höher als erwartet (siehe Abbildung 5.15). Im Vergleich zu einer Reaktionsführung in DMF konnte eine Erhöhung des Molekulargewichts auf 93 000 $g\cdot mol^{-1}$ bei einer Dispersität von 1.25 (siehe Abbildung 5.15) erzielt werden.

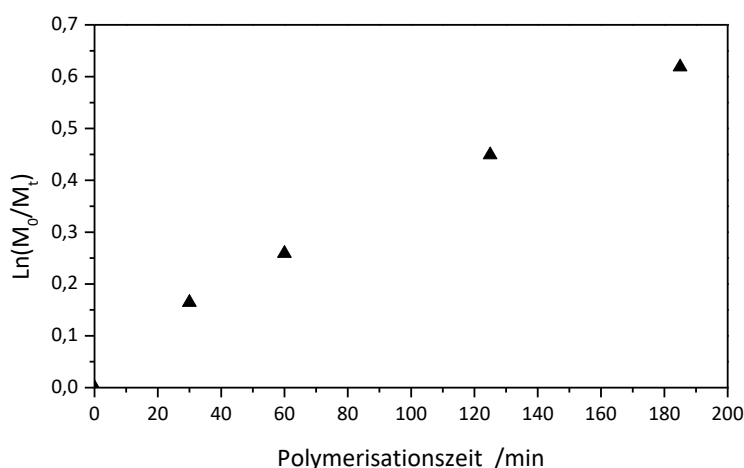


Abbildung 5.14: Kinetische Auftragung erster Ordnung ($\ln(M_0/M_t)$ als Funktion der Polymerisationszeit) der Polymerisation von NIPAm in DMF/Wasser (4:1) bei 23 °C - NIPAm/Ini/Cu^ICl/Me₆TREN 1000:1:10:10.

Die signifikant höher liegende Molmasse kann auf einen ineffizienten Initiierungsschritt durch schnelle Initiierung zu Beginn der Reaktion, jedoch unter Annahme, dass keine signifikante Kettenkuppelungsreaktion vorliegen, zurückgeführt werden. Amid-funktionale Initiatoren haben eine schwache Kohlenstoff-Bromid-Bindung, deren begünstigte homolytische Spaltung zu einem rapiden Anstieg der Konzentration der anfänglichen Radikale führt. Dies kann in den frühen Stadien der Polymerisation zu einer vermeintlich verringerten Initiationseffizienz führen, welche dem akzelerativen Einfluss von Wasser zugeschrieben werden kann. Der weitere lineare Verlauf zeigt eine kontrollierte Polymerisation bei einer Dispersität von 1.25 und entspricht allgemein den Dispersitäten, die durch eine ATRP erzielt werden können. Das unter diesen Reaktionsbedingungen erreichte Molekulargewicht von 93 000 g mol⁻¹, welches nach Gleichung 5.1 einer Schichtdicke von 85 nm entsprechen würde, ermöglicht demnach die gewünschte Spannweite. Die nach Gleichung 5.1 bestimmten theoretischen Molmassen sind in Abbildung 5.15 als Linie aufgetragen. Daher erfolgten alle Polymerisationen zur Darstellung der in dieser Arbeit untersuchten oberflächengebundenen Polymerbürsten in Anlehnung an MATYJASZEWSKI *et al.* unter Verwendung von Cu^ICl und Me₆TREN als Katalysatorsystem (NIPAm/Ini/Cu^ICl/Me₆TREN 1000:1:10:10) in DMF/H₂O 4:1.

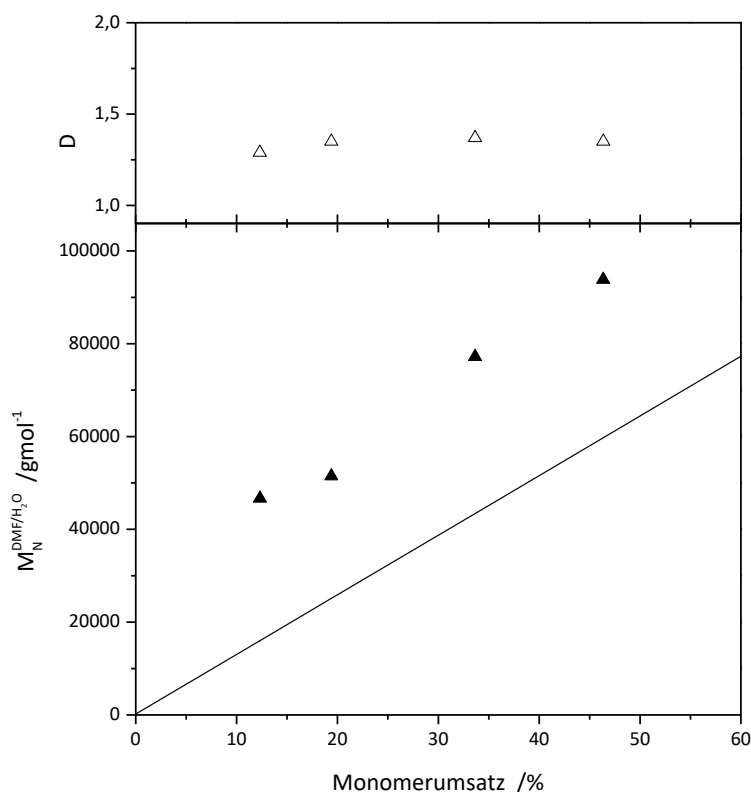


Abbildung 5.15: Graphische Auftragung der mittels GPC bestimmten Molmasse (unten) und der zugehörigen Dispersität als Funktion des Monomerumsatzes und die nach Gleichung 5.1 erwartete Masse (*Linie*). Polymerisation von NIPAm in DMF/Wasser (4:1) bei 23 °C - NIPAm/Ini/Cu^ICl/Me₆TREN 1000:1:10:10.

Um den in Kapitel 5.2.1 beobachteten Terminierungsreaktionen mit fortschreitender Polymerisationszeit entgegen zu wirken, wurde im Folgenden für die Oberflächenpolymerisation eine konstante Polymerisationszeit (4 h) bei variablen Monomerkonzentration (1000-4000 eq) gewählt, da die Schichtdicke im Ideal linear abhängig von der Monomerkonzentration ist.¹⁴⁵ Die Auftragung der mittels Ellipsometrie bestimmten Schichtdicke als Funktion der eingesetzten Monomerkonzentration zeigt eine nahezu lineare Zunahme der Schichtdicke mit steigender Konzentration und spiegelt sich in der Interferenzfarbe der oberflächengebundenen Polymerbürste wieder (siehe Abbildung 5.16).

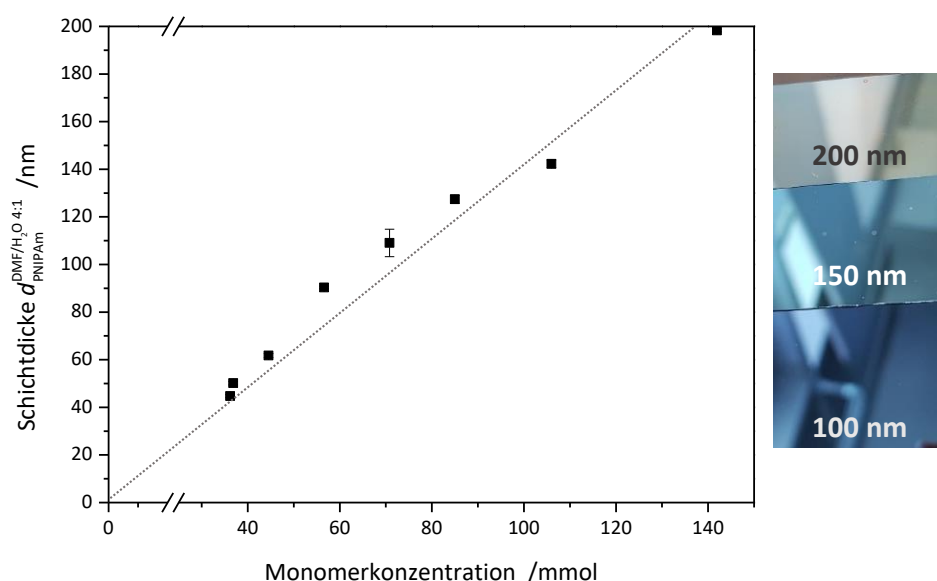


Abbildung 5.16: *links* Graphische Auftragung der Schichtdicke als Funktion der Monomerkonzentration und *rechts* Foto der resultierenden Schichtdicken (*gepunktete Linie: guide-to-eye*). Polymerisation von PNIPAm in DMF/H₂O 4:1 bei 23 °C für 4 h auf Siliziumwafer.

Es konnten homogene PNIPAm Bürsten unterschiedlicher Dicke (bis zu 200 nm) mit einer Rauigkeit von 2.8 nm über eine Fläche von 530 $\mu\text{m} \times 700 \mu\text{m}$ (*Weißlichtinterferometer*) und einer Rauigkeit von $x < 0.4 \text{ nm}$ über eine Fläche von 1 $\mu\text{m} \times 1 \mu\text{m}$ (*AFM*) dargestellt werden (siehe Abbildung 5.17). Entsprechend Gleichung 5.1 wurden Pfropfdichten von im Mittel 0.6 Ketten/ nm^2 für die charakterisierten PNIPAm Bürsten ermittelt und verdeutlichen die für Polymerbürsten typische dicht gepackte Anordnung. Vereinzelt wurden für sehr hohe Schichtdicken (150 nm-200 nm) Pfropfdichten von 0.7 bzw. für sehr dünne Schichtdicken ($< 50 \text{ nm}$) Pfropfdichten von 0.3-0.4 erzielt.

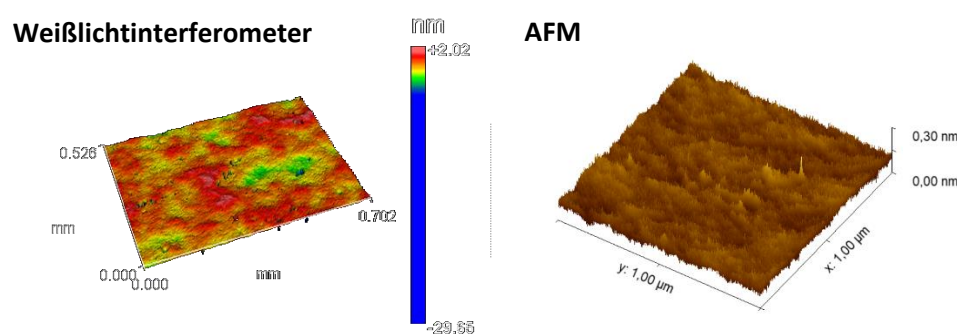


Abbildung 5.17: *links* Weißlichtinterferometer-Aufnahme eines mit PNIPAm-Bürsten modifizierten Siliziumwafers, *rechts* AFM-Aufnahme eines mit PNIPAm Bürsten modifizierten Siliziumwafers.

Daher erfolgten alle Polymerisationen zur Darstellung der in dieser Arbeit untersuchten oberflächengebundenen Polymerbürsten in Anlehnung an MATYJASZEWSKI *et al.* unter Verwendung von Cu^ICl und Me₆TREN als Katalysatorsystem und Variation der Monomerkonzentration (NIPAm/Ini/Cu^ICl/Me₆TREN x:1:10:10) in DMF/H₂O 4:1.

5.3 Oberflächengebundene Poly-*N*-isopropylacrylamid-co-UPyA Netzwerke

Wie in Kapitel 3.2 erwähnt zeigten MENSINK *et al.*⁷⁹ auf, dass das Benetzungsverhalten durch die chemische Identität des Substrates und nicht zwingend auf seine Verformbarkeit (Weichheit), bedingt durch die Variation zwischen Bürsten- und Netzwerkstruktur, zurückzuführen ist. Obwohl der Fokus in der vorliegenden Arbeit auf den oberflächengebundenen Polymerbürsten lag, sollten bereits jetzt erste synthetische Schritte in Richtung einer Vernetzung der Bürsten und Erzeugung einer Gradientenoberfläche erfolgen. Hierzu wurde zur Vernetzung ein polymerisierbares Ureidopyrimidin-funktionalisiertes Monomer als Vernetzer synthetisiert (siehe Kapitel 5.1.4) und in die Polymerbürste eingebaut.

5.3.1 Darstellung von oberflächengebundenem Poly-*N*-isopropylacrylamid-co-UPyA

Die Polymerisation des multiresponsiven Poly-*N*-isopropylacrylamid-co-UPyA Netzwerks erfolgte analog zur Polymerbürste zeitabhängig mit fester Konzentration von 1.33 M NIPAm mit 0.1 mol% NB-UPyA in DMF/H₂O (4:1). Zum Erhalt von freiem Polymer für folgende GPC Analysen und zur Bestimmung der Monomerzusammensetzung wurde dem Reaktionsansatz vor dem Entgasen freier Initiator (**3**) zugegeben bzw. für die SI-ATRP mit Initiator (**6**) adhärierte Substrate nach dem Entgasungsvorgang hinzugefügt. Nicht angebondenes Polymer wurde durch Soxhlet-Extraktion (4 h in THF) von den Substraten entfernt. Die Polymerlösung wurde zum Entfernen niedermolekularer Bestandteile im Hochvakuum eingengt, in DCM aufgenommen und aus Diethylether gefällt. Der Katalysator wurde durch chromatographische Reinigung über neutralem Aluminiumoxid entfernt.

Zur Photovernetzung des Polymerfilms und somit zum Erhalt eines oberflächengebundenen Polymernetzwerks wurde die Photoschutzgruppe durch UV-Bestrahlung (254 nm, 8 J/cm²) (siehe Abbildung 5.18) und anschließender Soxhlet-Extraktion 4 h in THF entfernt.

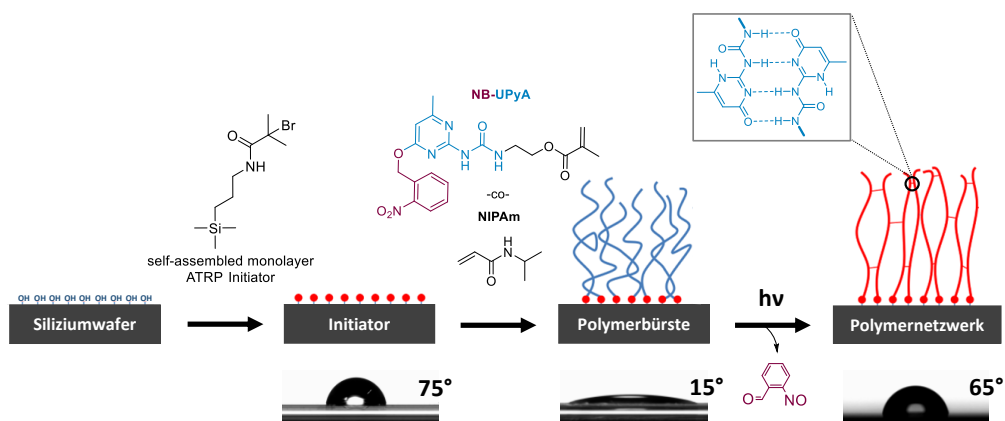


Abbildung 5.18: Schematische Darstellung der Synthese und Photovernetzung von Poly-*N*-isopropylacrylamid-co-UPyA.

Das ^1H -NMR-Spektrum des freien Copolymers zeigt im aromatischen Bereich einige wenige klar aufgelöste und zahlreiche sich überlagernde Signale mit chemischen Verschiebungen zwischen 8.0 und 5.5 ppm. Die ^1H -Resonanzen im Bereich von 7.0 bis 8.0 ppm sind aufgrund der starken Überlagerung nicht weiter differenzierbar; können aber eindeutig dem aromatischen System der Nitrobenzyl-Funktionalisierung des Vernetzers NB-UPyA zugeordnet werden. Hervorstechend sind die verbreiteten Resonanzen bei 4.00, 1.85 und 1.12 ppm, welche dem Polymerrückgrat zugehören. Des Weiteren ist ein schwach aufgelöstes breites Signal bei 6.1 ppm des NH Wasserstoffatoms der Polymerenseitenkette, welche durch die Resonanzen des Vernetzers überlagert werden (siehe Abbildung 5.19).

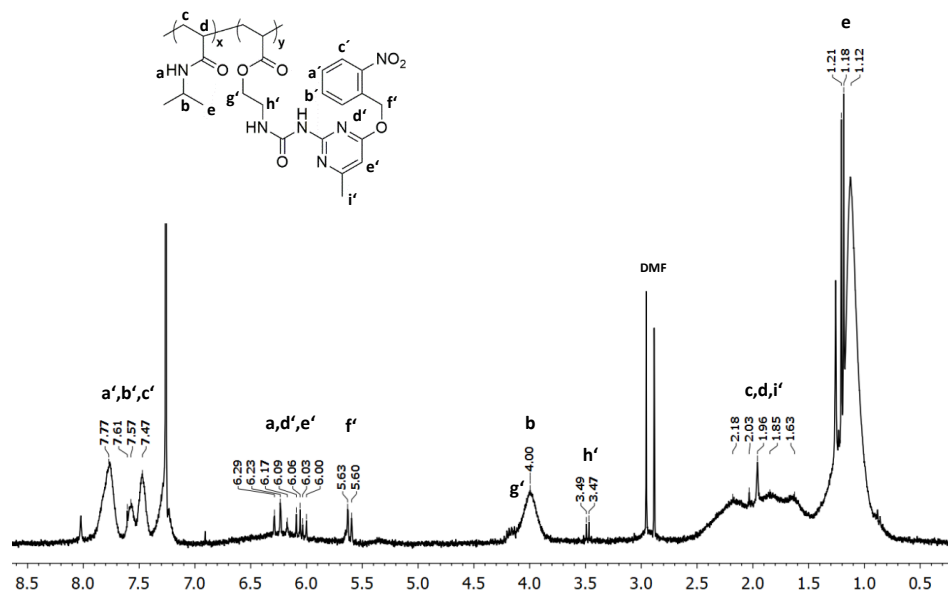


Abbildung 5.19: ^1H -NMR-Spektrum von Poly-*N*-isopropylacrylamid-co-UPyA in CDCl_3 ; Skalierung in ppm

Aufgrund des starken Rauschens der Basislinie und der Überlagerungen ist das Integralverhältnis im Copolymer zwischen Vernetzer und Monomer nicht eindeutig bestimmbar. Abschätzungen der Integralverhältnisse zeigen, dass die Einbaurate mit 0.1% der eingesetzten Konzentration entspricht. Zur Berechnung des Vernetzeranteils im Copolymer wurde folgende Gleichung 5.2 herangezogen - Protonen (P), Integral (I):

$$\frac{PNIPAm}{NB-UPyA} = \frac{(I_{PNIPAm} \cdot P_{NB-UPyA})}{(P_{PNIPAm} \cdot I_{NB-UPyA})} \quad (5.2)$$

Erste kinetische Untersuchungen zeigen einen zu Kapitel 5.2.3 identischen Verlauf der Polymerisation von NIPAm mit 0.1 mol% NB-UPyA. Die kinetische Auftragung erster Ordnung zeigt einen linearen Verlauf mit der Polymerisationszeit mit einer höheren Dispersität von 1.58 (siehe Abbildung 5.20). Ein vergleichbares Bild zeigt sich in den generierten Schichtdicken. Im Weiteren wurde auf eine ausführliche kinetische Betrachtung verzichtet.

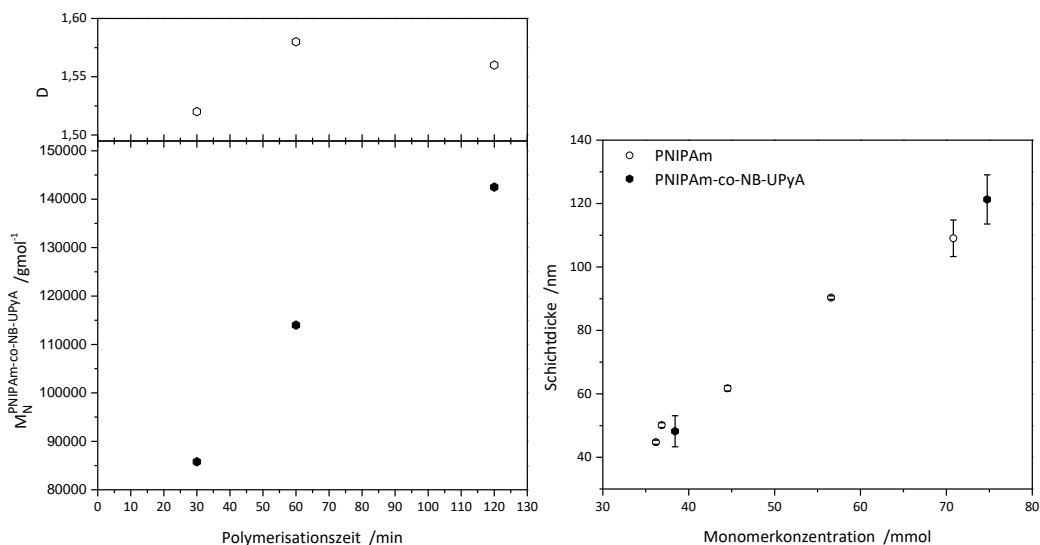


Abbildung 5.20: *links* Graphische Auftragung der mittels GPC bestimmten Molmasse und der zugehörigen Dispersität als Funktion der Polymerisationszeit - SI-ATRP von NIPAm in DMF/Wasser (4:1) mit 0.1 mol% NB-UPyA bei 23 °C - NIPAm/Ini/Cu^ICl/Me₆TREN 1000:1:10:10.; *rechts* Vergleich der Schichtdicke von PNIPAm und PNIPAm-co-NB-UPyA als Funktion der Monomerkonzentration. SI-ATRP von NIPAm in DMF/Wasser (4:1) mit 0.1 mol% NB-UPyA bei 23 °C, 4 h - NIPAm/Ini/Cu^ICl/Me₆TREN x:1:10:10.

5.3.2 Betrachtung der Benetzung einer polymeren Gradientenoberfläche

Um zu klären, ob die strukturelle Änderung einen Einfluss auf die Benetzung hat, wurde eine vereinfachte Gradientenoberfläche generiert, indem entsprechend Kapitel 5.3.1 der Vernetzer in die Polymerbürste eingebaut und folgend 50% der Substrates unter Zuhilfenahme einer standardisierten Photomaske bei $\lambda = 254$ nm für 10 Minuten (*Bio-Link* VILBER) vernetzt wurde - Schematisch in Abbildung 5.21 dargestellt.

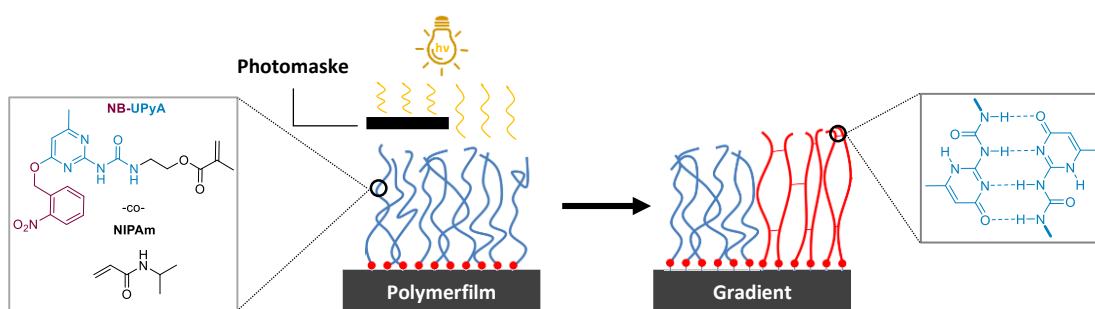


Abbildung 5.21: Schematische Darstellung der Erzeugung einer Gradientenoberfläche durch partielle Vernetzung der PNIPAm-co-NB-UPyA Bürste mittels standardisierter Photomaske bei $\lambda = 254$ nm.

Die so generierte Feinstruktur aus Bürste und Netzwerk stellt einen vereinfachten linearen Gradienten dar, welcher anhand des liegenden Tropfens untersucht wurde. Hierbei wurden zunächst Bürste und Netzwerk getrennt untersucht. Die Messungen erfolgten mittels standardisiertem Kontaktwin-

kelmessgerät der Firma DATAPHYSICS unter Normklima Bedingungen von 23 °C bei 50% relativer Luftfeuchtigkeit und zeigten entsprechend den Erwartungen signifikant unterschiedliche Kontaktwinkel (Bürste CA 15°, Netzwerk CA 60°). Entgegengesetzt den von Li *et al.*^{94, 146} postulierten Beobachtungen, zeigte allerdings das hier betrachtete polymere System eine Zunahme der Hydrophobizität durch die strukturelle Änderung von Bürste zu Netzwerk.

Nachfolgend wurde in einem Modellversuch der liegende Tropfen an der Grenzfläche zwischen den Strukturen betrachtet, indem ein 2 µL mittig über die Grenzfläche zwischen Bürste und Netzwerk appliziert wurde (siehe Abbildung 5.22). Hierbei war im Vergleich ein signifikant stärkeres Spreiten des Tropfens auf der Polymerbürste zubeobachten.



Abbildung 5.22: Schematische Darstellung der Benetzung der generierten einfachen Gradientenoberfläche (Bürste/Netzwerk), basierend auf dem beobachteten Verhalten (siehe Photos).

Es zeigte sich, dass mit fortschreitender Zeit die Benetzung der Grenzfläche zwischen den Feinstrukturen den postulierten gradientenartigen Verlauf des applizierten Fluidtropfens hin zum lokal hydrophilen Areal folgt und entspricht dem in Kontaktwinkel beobachteten Verhalten. Demnach findet an der Grenzfläche ein Fluidfluss vom Netzwerk zur Bürste statt. Stimuli-responsive Benetzungsversuche wurde zu diesem Zeitpunkt nicht durchgeführt und sind Gegenstand weiterführender Forschung in einer nachfolgenden Arbeit.

5.4 Fazit

Basierend auf der später, in der vorliegenden Arbeit, zu klärenden Fragestellung, ob Quellgrad und Benetzungsverhalten von der Molmasse der angebundenen Polymerbürsten dirigiert wird, war das Ziel dieses Kapitels durch Maximierung der Molmasse eine hohe Variation der Kettenlänge angebundener Polymerbürsten zu erhalten. Die Polymerisation wurde durch Literatur-bekannte amid-funktionale ATRP-Initiatoren für Modellpolymerisationen in Lösung und zur Oberflächenanbindung initiiert. In diesem Kapitel wurde gezeigt, dass die Polymerisation von NIPAm in DMF als Polymerisationsmedium hierfür nur bedingt geeignet ist, da die Polymerisation bei einer zeitabhängigen Reaktionsführung ab 250 min zu Terminierungsreaktionen neigt. Ebenso führte die Erhöhung der Monomerkonzentration bei gleichbleibender Polymerisationszeit (4 h) nicht zu einer signifikanten Zunahme der Molmasse der angebundenen Polymerbürsten. Demnach konnten zwar homogene Polymerfilme mit einer für Polymerbürsten charakteristischen Pfropfdichte von 0.5 Ketten/nm² und ATRP typischen Dispersitäten von 1.28 dargestellt werden, allerdings war die maximal erreichte Schichtdicke von 50 nm für die gewünschte Spannweite folgender Versuchsreihen zu gering.

Die von MILLARD *et al.*¹⁴³ publizierte beschleunigte Reaktionsführung der ATRP von NIPAm in reinem Wasser als Polymerisationsmedium hingegen führte zunächst zu signifikant höheren Molmassen, welche sich in Schichtdicken bis zu 200 nm äußerten. Betrachtet man allerdings den kinetischen Verlauf dieser Polymerisation konnte eine starke Diskrepanz zwischen den theoretisch berechneten und den mittels GPC bestimmten Molmassen mit zunehmendem Monomerumsatz festgestellt werden. Dispersitäten von 2.0-3.5 veranschaulichen zudem den Kontrollverlust der ATRP zu einer freien Radikalik mit einer breiten Molekulargewichtsverteilung, welche auf eine niedrige Gleichgewichtskonstante des Metallkatalysators in Wasser zurückgeführt werden könnte. Es ist weiter anzunehmen, dass die Erhöhung der Reaktivität durch Wasser, mittels Komplexbildung über Wasserstoffbrückenbindungen der im Monomer wie Polymer vorhandenen Amidgruppen, den Reaktionsverlauf stören und den aufgetretenen Gel-Effekt begünstigen, welcher zu den beobachteten inhomogenen Polymerbürsten auf dem Substrat beitrug. Es konnten zwar durch den akzelerativen Einfluss von Wasser Molmassen im angestrebten Bereich erzielt werden, der Kontrollverlust der Polymerisation und die damit verbundene Inhomogenität der resultierenden oberflächengebundenen Polymerbürsten entlang eines Substrates führten aber zu Polymerfilmen, welche nicht in den folgenden Versuchsreihen eingesetzt werden konnten. Folglich ist eine kontrollierte Reaktionsführung in Wasser als Polymerisationsmedium, trotz einer nahezu linearen Zunahme der Schichtdicke, nicht trivial.

Infolgedessen erfolgte die Polymerisation von NIPAm als Wasser gestützte ATRP¹⁴⁴ mit einem Mischungsverhältnis von DMF/H₂O 4:1, um die angesprochene beschleunigende Wirkung auf die Reaktionsführung bei zeitgleich kontrollierter ATRP bei zu behalten. Entsprechend der Modellpolymerisation in DMF stieg sowohl der kinetische Plot erster Ordnung als auch die mittels GPC bestimmte Molmasse linear mit der Polymerisationszeit an und lagen höher als die theoretisch erwarteten Molmassen. Dispersitäten von 1.25 veranschaulichten die Rückgewinnung der Polymerisationskontrolle und wiesen durch den akzelerativen Effekt von Wasser Molmassen von bis zu 93 000 g mol⁻¹ auf. Durch eine konstante Polymerisationszeit (4 h) bei variablen Monomerkonzentration konnte weiter den in reinem DMF als Polymerisationsmedium beobachteten Terminierungsreaktionen entgegengewirkt und eine nahezu lineare Zunahme der Schichtdicke in Abhängigkeit von der Monomerkonzentration erzielt werden.¹⁴⁵

Demnach erfolgte die Darstellung definierter oberflächengebundener Poly(*N*-isopropylacrylamid)-Bürsten mittels *grafting-from* Ansatz als Wasser gestützte ATRP unter Verwendung von Cu^ICl und Me₆TREN als Katalysatorsystem (NIPAm/Ini/Cu^ICl/Me₆TREN 1000-4000:1:10:10) in DMF/H₂O 4:1. Es konnten isotrope und homogene PNIPAm Bürsten mit Schichtdicken von 20 nm bis 200 nm mit einer Rauigkeit von 2.8 nm über eine Fläche von 530 µm × 700 µm (*Weißlichtinterferometer*) und einer Rauigkeit von $\sigma < 0.4$ nm über eine Fläche von 1 µm × 1 µm (*AFM*) dargestellt werden. Entsprechend Gleichung 5.1 wurden hierbei Pfropfdichten von 0.6 Ketten/nm² für die charakterisierten PNIPAm Bürsten ermittelt und verdeutlichen die für Polymerbürsten typische dicht gepackte Anord-

nung. Allerdings stellte sich, wegen der Handhabung, zur Realisierung von Schichtdicken unterhalb von 50 nm eine Reaktionsführung in reinem DMF als Polymerisationsmedium als geeigneter heraus.

Obwohl der Fokus in der vorliegenden Arbeit auf den oberflächengebundenen Polymerbürsten lag, erfolgten erste synthetische Schritte zur Vernetzung der Bürsten mit einem polymerisierbaren Ureidopyrimidin-funktionalisiertem Monomer (siehe Kapitel 5.1.4 und Erzeugung einer Gradientenoberfläche. Es konnte gezeigt werden, dass Feinstrukturen durch benachbarte in Kontakt stehende Polymerbürsten und Polymernetzwerke hergestellt werden können und ist eine erste synthetische Basis für nachfolgende Arbeiten. Erste Benetzungsversuche zeigten weiter, dass diese Polymerfilme spannende Benetzungseffekte beim Übergang zwischen den Strukturen aufweisen. Hierbei zeigte sich der postulierte gradientenartige Verlauf des applizierten Fluidtropfens hin zum lokal hydrophilen Areal. Allerdings ist in diesem polymeren System das lokal hydrophile Areal die Bürstenstruktur und somit fand der Fluidfluss, entgegengesetzt dem von Li *et. al.*^{94, 146} beschriebenen Verhalten seiner morphologisch unterschiedlichen Polyacrylamidfilme (Fluidfluss: Bürste → Netzwerk), vom Netzwerk hin zur Bürste statt. Dies veranschaulicht die Diskrepanz des Benetzungsverhaltens vergleichbarer Polymersystem. Demnach ist zum Erhalt anwendungsorientierter Gradientenoberflächen ein fundiertes Verständnis, worin dieser Unterschied begründet liegt bzw. wie dieser dirigiert werden kann, von aktuellem Interesse und beruht auf einem tiefergreifenden Verständnis vom Quell- und Benetzungsverhalten der Polymerbürsten. Diesem soll in der vorliegenden Arbeit nachgegangen werden.

6 Quellung von oberflächengebundenen Polymerbürsten

6.1 Quellung von oberflächengebundenen Polymerbürsten in feuchter Luft

KARPITSCHKA *et al.*¹⁴⁷ beschrieb 2016 den Einfluss der Schichtdicke auf die Interaktion von Flüssigkeitstropfen. In diesem Zusammenhang wurde eine mögliche Quellung der Schicht nicht berücksichtigt. Um sich diesem Sachverhalt zu nähern wurde zunächst die Quellung der Polymerbürsten unterschiedlicher Dicke in Umgebung variierender Luftfeuchtigkeit einbezogen und untersucht. Ferner lassen sich dadurch auch Rückschlüsse auf das Verhalten von Polymerbürsten jenseits der Dreiphasenkontaktfläche nach Applikation eines Flüssigkeitstropfens ziehen. Des Weiteren bildet die trockene Schichtdicke die Wachstumsgeschwindigkeit ab und ermöglicht, unter Berücksichtigung des ALEXANDER-DE-GENNES-Modells, Rückschlüsse auf die Initiatordichte.^{148, 149}

Untersuchungen zur Temperatur gesteuerten Benetzbarkeit von PNIPAm Bürsten zeigen zudem einen gradientenartigen Verlauf des Übergangs⁵⁶ und wirft die Frage nach der Geschwindigkeit der Response und einem vergleichbaren Verlauf bei Luftfeuchte auf, da auch im vermeintlich trockenen Zustand, aufgrund der vorhandenen Umgebungsfeuchte, geringe Mengen von Wasser in der Bürste verbleiben.^{150, 151} Die Charakterisierung der dargestellten Polymerbürsten wurden hinsichtlich der trockenen Schichtdicke bei 80 °C *in situ* getrocknet und folgend für 30 min bei 15% relativer Luftfeuchtigkeit und Raumtemperatur kalibriert. Die ellipsometrische Messung des Luftfeuchteinflusses erfolgte nach 2 min Kalibrierung in einem Bereich von 15–90% relativer Feuchte (siehe Abbildung 6.1) und zur Vergleichbarkeit der Messdaten auf die jeweilige trockene Schichtdicke normiert.

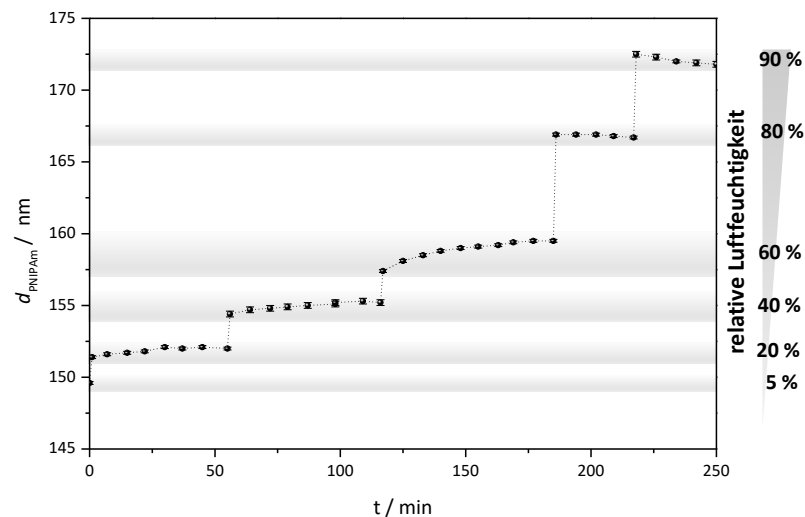


Abbildung 6.1: Graphische Auftragung der Schichtdicke als Funktion der Zeit unter Variation der relativen Feuchte einer 145 nm dicken PNIPAm Bürste auf Siliziumwafer. SI-ATRP bei 23 °C NIPAm/Ini/Cu^ICl/Me₆TREN 3000:1:10:10 in DMF/H₂O 4:1.

Abbildung 6.1 zeigt beispielhaft den bei allen Schichtdicken beobachteten sprunghaften Anstieg der Schichtdicke in Abhängigkeit von der relativen Luftfeuchtigkeit und das darauffolgende konstante Verhalten. Dies verdeutlicht, unter diesen Messbedingungen, die direkte Reaktion der Polymerbürste auf die Veränderung ihrer Umgebung ohne einen gradientenartigen Verlauf. Die normierte Schichtdicke als Funktion der rel. Luftfeuchtigkeit in Abbildung 6.2 *oben* zeigt eine Zunahme der Schichtdicke mit steigender Luftfeuchtigkeit und veranschaulicht zudem die molmassenabhängige Wasserinkorporation des PNIPAm-Films, welche sich in der zunehmenden Diskrepanz zwischen den Molmassen abzeichnet. Hierbei nimmt die Schichtdicke zwischen 10% bei 50 nm und 80% bei 190 nm mit einer relativen Feuchte von 90% zu. Dies spiegelt sich ebenfalls im linearen Verlauf der Auftragung von Δd als Funktion der definierten trockenen Schichtdicke (15% rel. Luftfeuchte) wieder (siehe Abbildung 6.2 *unten*).

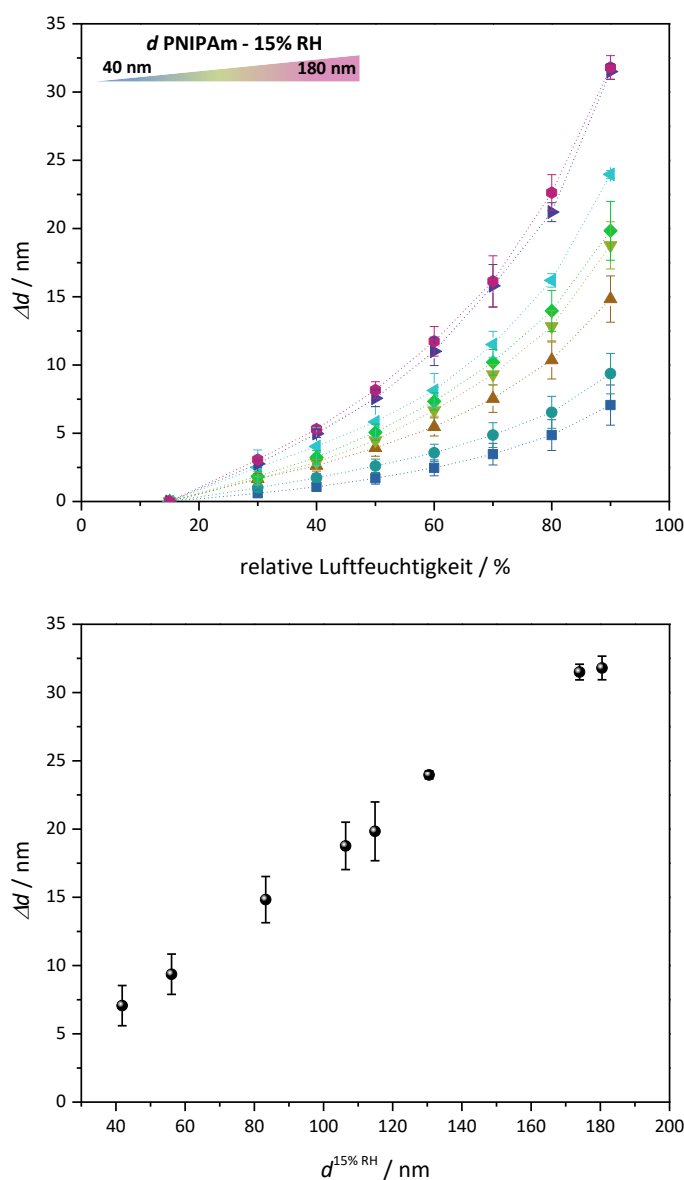


Abbildung 6.2: Graphische Auftragung der normierten Schichtdicke *oben* als Funktion der relativen Feuchte und *unten* als Funktion der definierten trockenen Schichtdicke. SI-ATRP bei 23 °C NIPAm/Ini/Cu^ICl/Me₆TREN x:1:10:10 in DMF/H₂O 4:1.

Die Betrachtung des Quellgrads als Maß der aufgenommenen Menge an Wasser zeigt einen identischen Verlauf der Polymerfilme mit unterschiedlichen Molmassen bei zunehmender Luftfeuchtigkeit (siehe Abbildung 6.3). Es konnte ein maximaler Quellgrad von 1.18 bestimmt werden, welcher im Vergleich zu nicht-angebundenem PNIPAm mit einem Quellgrad von 5¹⁵² um ein Vielfaches reduziert ist. Die Auftragung in Abbildung 6.3 veranschaulicht, dass die relative Menge an aufgenommenem Wasser unabhängig von der Molmasse gleich ist und dementsprechend das Verhältnis von aufgenommenem Wasser zu Polymersegment konstant ist - unter Ausnahme von Kondensationseffekten.

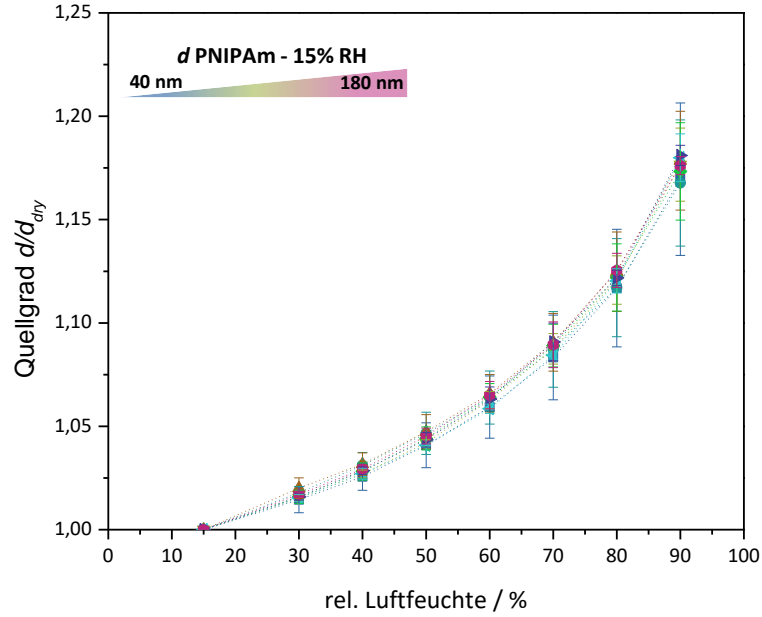


Abbildung 6.3: Graphische Auftragung des Quellgrads als Funktion der relativen Feuchte. SI-ATRP bei 23 °C NIPAm/Ini/Cu^ICl/Me₆TREN x:1:10:10 in DMF/H₂O 4:1.

Kondensation von Wasser in Polymerfilmen tritt auf, wenn der lokale Dampfdruck höher ist als der dem lokalen Taupunkt entsprechende Dampfdruck und äußert sich durch eine Anlagerung von Wasser auf der Oberfläche. AUERNHAMMER beschrieb in diesem Zusammenhang die bevorzugte Taubildung (Kondensation) auf weichen deformierbaren Substraten - wie im Falle von Polymerfilmen - mit zunehmender relativer Luftfeuchtigkeit und zeigte, durch bevorzugte Keimbildung sowie der Verhinderung der Verschmelzung von Tropfen, eine höhere Oberflächenbedeckung mit kondensiertem Wasser verglichen zu harten Oberflächen.¹⁵³ Eine makroskopische Ansammlung von Wasser auf der Oberfläche konnte unter den vorherrschenden Messbedingungen jedoch nicht beobachtet werden. Grundvoraussetzung dieser bevorzugten Taubildung ist die Deformation der Oberfläche durch einen Flüssigkeitstropfen. Entsprechend den von LEONFORTE und MÜLLER⁷⁷ durchgeführten Simulationen handelt es sich in der vorliegenden Arbeit um *concentrated* Polymerbürsten, deren hohe Pfropfdichte ($\sigma = 0.6$ Ketten/nm²), im Vergleich zu *semi-dilute* Polymerbürsten, zu harteren Oberflächen führen, welche eine mögliche Deformation durch einen Flüssigkeitstropfen minimieren. Demnach ist das Fehlen einer beobachtbaren bevorzugten makroskopischen Taubildung bei 90% rH konsistent mit der hohen Pfropfdichte der Polymerbürste.

Wie bereits erwähnt kann durch den in Gleichung 6.1 dargestellten Zusammenhang, mittels der theoretisch bestimmten Pfropfdichte σ , der mittlere Abstand D der Ankerpunkte der gepfropften Polymerketten ermittelt werden:¹⁵⁴

$$\sigma = \frac{1}{D^2} \quad | \quad D = \sqrt{\frac{1}{\sigma}} \quad (6.1)$$

Mit einer mittleren Pfropfdichte von $\sigma = 0.6$ ergibt sich ein mittlerer Ankerabstand von $D = 1.3$ nm. Unter Berücksichtigung des Durchmessers eines Wassermoleküls von 0.3 nm¹⁵⁵ könnte der Hohlraum zwischen den Bürsten als Mikro- bzw. Submikroporen (Porenradius < 2 nm) und damit verbunden eine Kapillarkondensation diskutiert werden. Zur Beschreibung der Kapillarkondensation wird die KELVIN-Gleichung herangezogene, welche die Änderung des Dampfdrucks durch die gekrümmte Fluid-Gas-Phasengrenze (Meniskus) beschreibt, und im Falle von Porenradien < 10 nm nicht greift, da in dieser Größenordnung ein adsorbierter Flüssigkeitsfilm vor Bildung eines Meniskus vorliegt.¹⁵⁶ Zudem sind in den vorliegenden *concentrated* Polymerbürsten wenig wasserausnahmefähigen Porenräume vorhanden. Folglich kann eine Kapillarkondensation vernachlässigt werden. Dem gegenüber steht das Quellverhalten durch Wasserdampfsorption bis zum Gleichgewichtszustand der Polymerbürste. KIESS und MÖLLER zeigten, dass der Wasserdampfdiffusionswiderstand mit zunehmender rH bei hydrophilen Polymeren sinkt.¹⁵⁷ Demnach sollte sich die, von der relativen Luftfeuchte abhängige, Sorptionsfeuchte im Gesamtbrechungsindex der Polymerbürste widerspiegeln (siehe Abbildung 6.4). Auf die Bestimmung der Sorptionsisotherme wurde verzichtet.

Infolgedessen ist der Quellgrad von der Luftfeuchte aber nicht direkt von der Molmasse abhängig. Somit kann festgehalten werden, dass absolut betrachtet dünne Polymerfilme im Vergleich weniger Wasser aufnehmen, prozentual gesehen die aufgenommene Wassermenge allerdings konstant ist. Des Weiteren spricht ein konstantes Verhältnis von aufgenommenem Wasser zu Polymersegment für eine konstante Oberflächenenergie trotz variierender Schichtdicken und sollte in Wasserkontaktwinkeln mit geringer Streuung münden. Je höher die Schichtdicke, umso größer ist die Kapazität der Wasseraufnahme und umso ähnlicher sollte der Gesamtbrechungsindex dem Brechungsindex von Wasser (lit. $n_{\text{Wasser}} = 1.33$)¹²⁹ entsprechen. In Abbildung 6.4 sind die zu Abbildung 6.2 gehörenden Gesamtbrechungsindizes und dem Gesamtbrechungsindex der Quellung im Lösungsmittel abgebildet. Es zeigte sich, dass die bestimmten Gesamtbrechungsindizes aller vermessenen Polymerfilme zwischen 1.517 und 1.476 liegen und keinen signifikanten Unterschied zwischen den Molmassen wiedergeben. Zeitgleich nimmt, durch die Wasserinkorporation in die Polymerschicht, der Brechungsindex mit steigender relativer Feuchte bei allen untersuchten Polymerfilmen zunehmend ab (siehe Abbildung 6.4), nähert sich jedoch nicht dem beschriebenen Brechungsindex von vollständig gequollenem PNIPAm (lit. $n_{\text{PNIPAm}}^{\text{gequollen}} = 1.36$)¹⁵⁸ an. Somit sind die gemessenen Gesamtbrechungsindizes, durch ihren marginalen Unterschied zwischen den Molmassen, konsistent mit dem bestimmten Quellgrad.

Die Abweichung der Gesamtbrechungsindizes bei 90% relativer Luftfeuchtigkeit vom Literaturwert vollständig gequollenem PNIPAm veranschaulicht die erschwerte Diffusion der Wassermoleküle aus der Dampfphase in das Polymersystem. Vermutlich ist dies in der hohen Pfropfdichte der Polymerbürste begründet. Auffallend sind weiter die über dem Brechungsindex von trockenen PNIPAm Filmen (lit. $n_{\text{PNIPAm}}^{\text{trocken}} = 1.5$)¹²⁸ liegenden hohen Brechungsindizes dünner PNIPAm Schichten (50 nm, 60 nm). Da der Gesamtbrechungsindex hier zusätzlich zur polymeren Beschichtung und dem aufgenommenen Wasseranteil auch vom Trägermaterial ($n_{\text{Si}} = 3.7$)¹²⁷ bestimmt wird, werden im Folgenden diese Schichtendicken aufgeführt, aber nicht näher betrachtet, da, wie A. Khalil (AK Brunen /TU Da)¹⁵⁹ in seiner Dissertation zeigte, der Einfluss der Trägersoberfläche getrennt betrachtet werden muss.

Um weiter das Potenzial der Quellung in Abhängigkeit von der relativen Luftfeuchte zu bestimmen wird nachfolgend die Streckung der vorliegenden Polymerbürsten in Relation zur Konturlänge einer freien Polymerkette betrachtet. Zunächst wird die Konformation der vorliegenden Polymerbürsten im Vergleich zum theoretischen Gyrationradius R_g charakterisiert, um einen Einfluss von *semi-dilute* ($D < R_g$) zu *concentrated* ($D \ll R_g$) Polymerbürsten auszuschließen (siehe Tabelle 6.1). Der Gyrationradius nach Gleichung 6.2 ist dabei eine Abschätzung des Trägheitsradius einer Polymerkette in einem idealen Lösungsmittel ohne den Einbezug der Wechselwirkungen zwischen den Monomereinheiten.^{9, 160}

$$R_g \approx \sqrt{P_N} \cdot l_0 \quad (6.2)$$

Hierbei ist R_g der Gyrationradius, P_N der Polymerisationsgrad (siehe Gleichung 6.3) und l_0 die

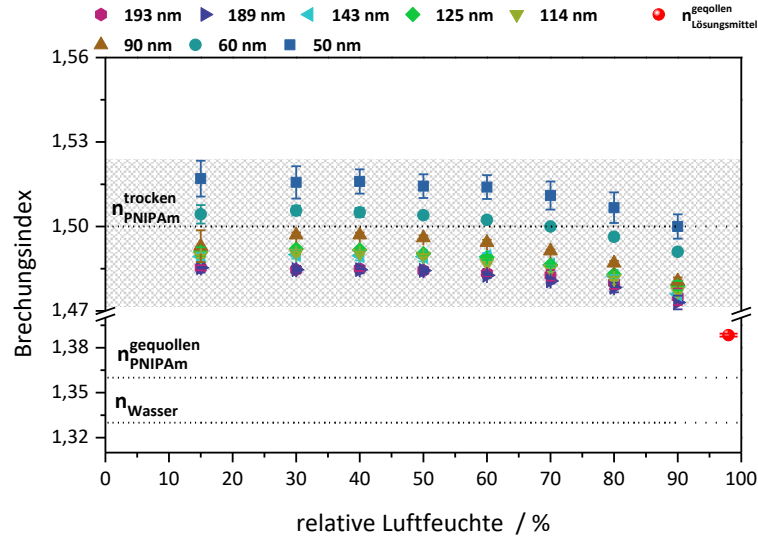


Abbildung 6.4: Graphische Auftragung der Brechungsindizes von PNIPAm Bürsten unterschiedlicher Schichtdicken als Funktion der relativen Feuchte und im Lösungsmittel (rot). SI-ATRP bei 23 °C NIPAm/Ini/Cu^ICl/Me₆TREN x:1:10:10 in DMF/H₂O 4:1.

Konturlänge einer Vinyl-Monomereinheit, welche einen typischen Wert von $l_0 = 0.25 \text{ nm}^{161}$ hat.

$$P_N = \frac{M_N - M_{Ini}}{M_{Mono}} \quad (6.3)$$

Mit dem Polymerisationsgrad P_N , der mittels GPC bestimmten mittleren Molmasse M_N , der Molmasse des freien Initiators M_{Ini} ($222.12 \text{ g mol}^{-1}$) und der Molmasse der Monomereinheit M_{Mono} ($115.17 \text{ g mol}^{-1}$).

Tabelle 6.1: Vergleich der theoretischen Gyrationenradien, dem Polymerisationsgrad und der mittels GPC bestimmten mittleren Molmassen der in Abbildung 6.2 gemessenen Polymerbürsten.

d /nm	M_N / g mol^{-1}	P_N	R_g /nm	$2R_g$ /nm
50	53360	462	5,4	10,7
60	64180	556	5,9	11,8
90	93670	813	7,1	14,3
114	113800	988	7,9	15,7
125	137600	1195	8,6	17,3
143	158100	1373	9,3	18,5
189	167400	1454	9,5	19,1
193	200100	1738	10,4	20,8

Der Vergleich der Gyrationenradien (siehe Tabelle 6.1) mit dem mittleren Ankerabstand ($D = 1.3 \text{ nm}$) zeigt, dass bei allen betrachteten PNIPAm Bürsten eine *concentrated* Polymerbürste ($D \ll R_g$) und somit eine starke Grundstreckung der Polymerketten vorliegt. Folgend wird die experimentell Bestimmte Schichtdicke d mit der maximal erreichbaren Schichtdicke d_{\max} bei vollständiger Streckung der Polymerkette in Relation gesetzt:

$$d_{\max} = P_N \cdot l_0 + d_{Ini} \quad (6.4)$$

Mit dem Polymerisationsgrad der jeweiligen Polymerbürste P_N , der Konturlänge einer Vinyl-Monomereinheit l_0 (0.25 nm) und der mittels Ellipsometrie bestimmten Schichtdicke des angebundenen ATRP-

Initiators (1.6 nm). In Tabelle 6.2 ist die nach Gleichung 6.4 bestimmte maximal erreichbare Schichtdicke d_{\max} bei vollständiger Streckung der Polymerkette (d_{\max}), die mittels Ellipsometrie bestimmte definierte trockene Schichtdicke bei 15% rH und ihr prozentualer Anteil an der maximalen Streckung der Polymerkette aufgelistet.

Tabelle 6.2: Vergleich der definierten trockenen Schichtdicke mit der maximal erreichbare Schichtdicke d_{\max} .

d /nm	$d_{\text{dry}}^{15\%rH}$ /nm	d_{\max} /nm	%
50	41,8	117	35
60	56,1	141	40
90	83,3	205	40
114	106,4	249	42
125	114,9	300	38
143	130,5	345	37
189	174,0	365	47
193	180,5	436	41

Der Vergleich der definierten trockenen Schichtdicke (15% rH) mit der vollständigen Streckung der Polymerkette (d_{\max}) zeigt die starke Vorstreckung der Polymerbürste im Grundzustand von im Mittel 40% der maximal Streckung und veranschaulicht die entropische Belastung der Bürste vor einsetzen eines nennenswerten Quellprozesses. Hierbei weicht die im Verhältnis besonders dünne Schichtdicke von 50 nm mit einer Vorstreckung von 35% und die 189 nm dicke PNIPAm Bürste mit 47% Vorstreckung vom Mittel ab. Die Abweichung der 189 nm dicken PNIPAm Bürste ist, wie in Kapitel 5.2 bereits erwähnt, in der höheren Pfropfdichte von 0.7 Ketten/nm² bei dieser Polymerbürste begründet. Hingegen lag die Pfropfdichte der 50 nm dicken PNIPAm Bürste im Mittel von 0.6 Ketten/nm² und verweist auf eine Messungenauigkeit der ellipsometrischen Messung oder in der Bestimmung der mittleren Molmasse des freien Polymers.

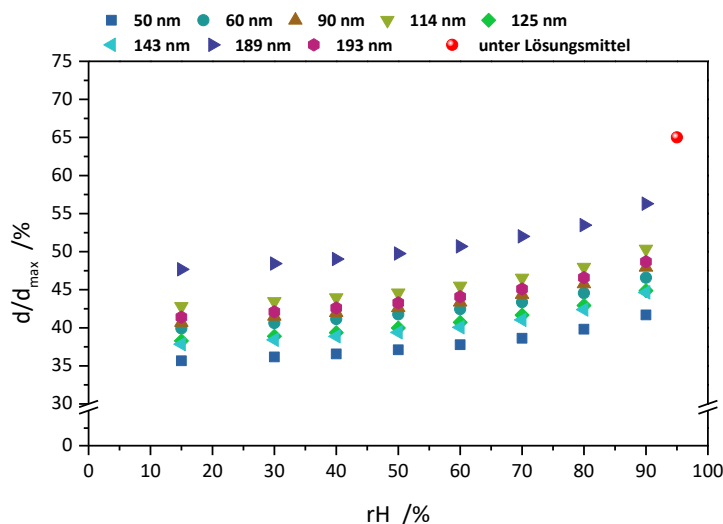


Abbildung 6.5: Graphische Auftragung der prozentualen Streckung der PNIPAm Bürsten unterschiedlicher Molmasse als Funktion der relativen Feuchte und im Lösungsmittel (rot). SI-ATRP bei 23 °C NIPAm/Ini/Cu^ICl/Me₆TREN x:1:10:10 in DMF/H₂O 4:1.

Abbildung 6.5 zeigt den prozentualen Anteil der Polymerbürsten an der Konturlänge der freien Polymerkette als Funktion der relativen Luftfeuchte und der Quellung im Lösungsmittel (siehe Abbildung 6.5 *rot*). Man sieht mit zunehmender relativer Luftfeuchtigkeit eine proportionale Streckung der Polymerbürsten um im Mittel 7% zwischen 15% rH und 90% rH, dessen Verlauf der Sorptionsisotherme eines organischen Polymers entspricht und schematisch in Abbildung 6.6 wiedergegeben ist.¹⁶² Folglich ist bei 90% relativer Luftfeuchtigkeit die Polymerbürste zu im Mittel 47% gestreckt. Die Parallele des Verlaufs mit der schematischen Sorptionsisotherme legt nahe, dass die maximale Kapazität der Wasseraufnahme aus der Dampfphase bei 90% rH nahezu erreicht und eine stärkere Streckung durch Luftfeuchtequellung nicht möglich ist.

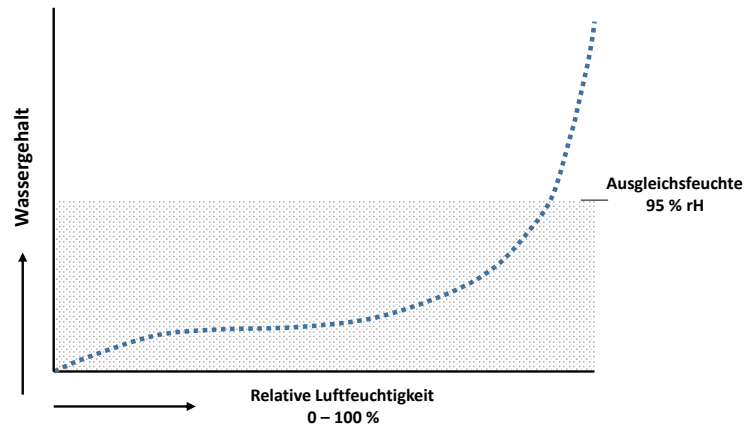


Abbildung 6.6: Schematische Darstellung einer Sorptionsisotherme in Abhängigkeit von der relativen Luftfeuchte; *grau schraffiert* der Sorptionsbereich eines Polymers - in Anlehnung an HANIKA.¹⁶³

Der Vergleich mit der in Kapitel 6.2 näher betrachteten Quellung unter Lösungsmiteinfluss zeigt, dass trotz einer fast 50% Streckung bei 90% rH die PNIPAm Bürste im Lösungsmittel sich um weitere 18% auf 65% strecken kann.

6.2 Quellung von oberflächengebundenen Polymerbürsten im Lösungsmittel

Der Quellung in Luftfeuchte steht die Quellung im Lösungsmittel gegenüber. Um Zugang zur gequollenen Schichtdicke unter Lösungsmiteleinfluss zu erhalten, wurden die Ellipsometrie und das AFM als vergleichende Messmethoden herangezogen.¹⁵¹ Ferner lassen sich über die vollständig gequollenen Polymerbürsten Rückschlüsse auf das Verhalten der Polymerbürsten im Inneren eines abgesetzten Tropfens ziehen.

Für die von A. Bell (AK Stark /TU Da) durchgeführten Quellmessungen unter Lösungsmiteleinfluss mittels AFM wurde mit einem Skalpell ein schmaler Streifen (Kratzer) Polymerfilm bis zum Substrat abgetragen (siehe Abbildung 6.7). Die Messung erfolgte analog zur Ellipsometrie, nach zu voriger Bestimmung der trockenen Schichtdicke, durch vollständiges Bedecken der Oberfläche mit Lösungsmittel. Der Cantilever befindet sich im Lösungsmittel und misst die Schichtdicke vergleichend zwischen dem Polymerfilm und dem abgetragenen Bereich. Die rasterkraftmikroskopische Aufnahme in Abbildung 6.7 weist nahezu keinen Kontrast im Topographiebild des Polymers auf und zeigt eine sich farblich deutlich vom Polymer abhebende Verunreinigungen (z.B. Staub). Dies spricht für homogene PNIPAm Bürsten. Es wurde eine Rauigkeit von $x < 0.4 \text{ nm}$ über eine Fläche von $1 \mu\text{m} \times 1 \mu\text{m}$ bestimmt. Weiter zeigt die Aufnahme ein leichtes Streifenmuster, was für eine durch laterale Kräfte bedingte Deformation der Probe beim Messen spricht und einen typischen Effekt bei weichen Proben darstellt. Zur Charakterisierung wurde zunächst die Funktion „*flatten*“ (Abflachen) auf den Bereich des abgetragenen Polymerfilms angewendet. Hierbei entfernt die Anwendung, durch Berechnung individueller Polynome für die kleinste quadratische Anpassung für jede Scanlinie, unerwünschte Merkmale aus den Scanlinien, wie dem Streifenmuster und zu Fehlinterpretationen führen. Unter diesen Messbedingungen war eine Schichtdickenzunahme von maximal 65% zu beobachten.

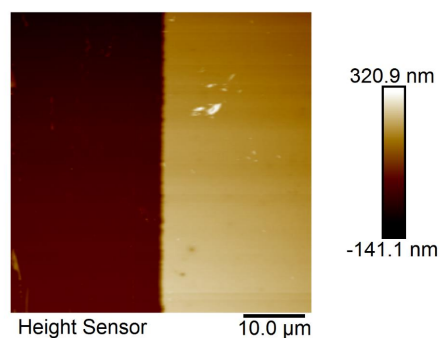


Abbildung 6.7: AFM Aufnahme des vermessenen Bereichs einer Teil abgetragenen PNIPAm Bürste auf einem Siliziumwafer (*hell* PNIPAm Bürste, *dunkel* abgetragene PNIPAm Bürste)

Für die vergleichende, nichtinvasive ellipsometrische Messung der Quellung wurden die Oberflächen, nach zu voriger Bestimmung der trockenen Schichtdicke am Messpunkt, vollständig mit dem Lösungsmittel Wasser bedeckt und 30 min kalibriert. Um der Doppelbrechung des Laserstrahls durch die zusätzliche Grenzfläche zwischen dem Deckmedium (Luft) und dem verwendeten Lösungsmittel zu entgehen, wurde der Laserstrahl unter zur Hilfenahme einseitig verschlossener Glasröhrchen direkt in das Lösungsmittel geleitet. Durch mitlaufen der Röhrchen wird ein konstanter Einfallswinkel zum Lösungsmittel realisiert (siehe Kapitel 4.2.3). Unter diesen Messbedingungen war eine Schichtdicken Zunahme von maximal 64% mit einem Brechungsindex von $n_{\text{PNIPAm}}^{\text{gequollen}} = 1.38$ zu beobachten.

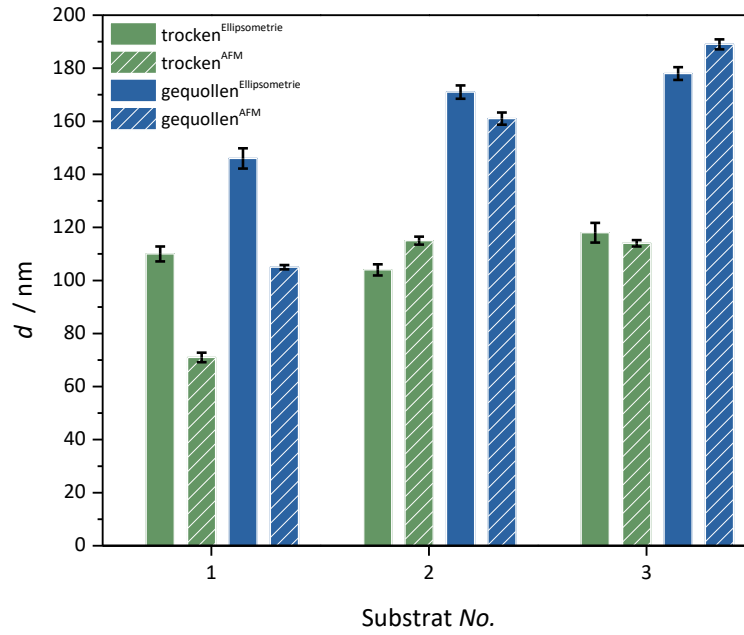


Abbildung 6.8: Graphische Auftragung der mittels AFM und Ellipsometrie bestimmten gequollenen Schichtdicke unter Lösungsmiteleinfluss unterschiedlich dicker Substrate (definierte trockene Schichtdicke – 15% rel. Luftfeuchte - **1**: 84 nm, **2**: 103 nm, **3**: 115 nm).

Ein Vergleich der beiden Messmethoden ist in Abbildung 6.8 aufgeführt und veranschaulicht eine signifikante Zunahme der Schichtdicke im gequollenen Zustand. Der zu beobachtende Unterschied der mittels AFM bestimmten trockenen Schichtdicke ist auf den nicht vollständig abgetragenen Polymerfilm zurückzuführen und besonders bei der als **1** definierten Oberfläche ausgeprägt (siehe Abbildung 6.8). Da die AFM Messung eine relative Messung ist, indem der abgetragene Bereich als Null festgelegt wird, verfälscht der nicht vollständig abgetragene Polymerfilm somit die Schichtdicke und es werden apparent "dünnere" Filme gemessen. Aufgrund der unterschiedlichen Größenskalen lässt sich die Differenz bei der als **3** definierten Oberfläche auf einen lokalen Fehler der Bürste zurückführen. Dennoch stimmen die mittels Ellipsometrie und AFM gemessene Zunahme der Schichtdicken im Rahmen ihrer Fehlersignifikanz sehr gut überein.

Zur Berechnung des Quellgrads der Quellung unter Lösungsmiteleinfluss wurde zur besseren Vergleichbarkeit der beiden Messmethoden die jeweilige zuvor bestimmte trockene Schichtdicke, welche ungleich der definierten trockenen Schichtdicke bei 15% relative Feuchte ist, herangezogen (siehe Tabelle 6.3). Der Quellgrad der unterschiedlichen Schichtdicken zeigt sowohl eine signifikante Diskrepanz zwischen den Messmethoden, also auch untereinander. Dies ist unter anderem auf die fehlerbehaftete abweichende trockene Schichtdicke und den nicht vollständig vergleichbaren Messbedingungen bzw. auf ein noch nicht erreichtes Äquilibrium zurückzuführen.

Tabelle 6.3: Vergleich des mittels AFM und Ellipsometrie bestimmten Quellgrads im Lösungsmittel (Wasser) vollständig gequollener oberflächengebundener PNIPAm-Bürsten.

Oberflächen No.	Schichtdicke	$(d/d_{\text{dry}})_{\text{Ellipsometrie}}$	$(d/d_{\text{dry}})_{\text{AFM}}$
1	84 nm	1.33 ± 0.001	1.48 ± 0.021
2	103 nm	1.64 ± 0.007	1.40 ± 0.001
3	115 nm	1.51 ± 0.022	1.66 ± 0.001

6.3 Fazit

In dem vorliegenden Kapitel wurde der Frage nach der Existenz eines kausalen Zusammenhangs zwischen der Molmasse und dem Quellverhalten der in dieser Arbeit dargestellten quellbaren PNIPAm Bürsten nachgegangen. Hierbei wurde zwischen dem Quellverhalten in Umgebung variierender Luftfeuchtigkeit und unter Lösungsmiteleinfluss unterschieden, sowie die Vorquellung als auch ein möglicher gradientenartiger Verlauf des Quellverhaltens betrachtet.

Ellipsometrische Messungen unter Variation der relativen Luftfeuchtigkeit zeigten, bedingt durch das Sinken des Wasserdampfdiffusionswiderstands mit zunehmender rH bei hydrophilen Polymeren,¹⁵⁷ die erwartete Schichtdickenänderung mit einer zunehmenden Diskrepanz zwischen den betrachteten Molmassen bei steigender Luftfeuchtigkeit, welche eindeutig für eine molmassenabhängige Wasserinkorporation sprechen. Der zugehörige Quellgrad der einzelnen Polymerbürsten hingegen ist entlang einer rel. Luftfeuchtigkeit nahezu konstant und zeichnet sich ebenfalls in den Gesamtbrechungsindizes durch eine geringe Streuung der Werte ab. Infolgedessen nehmen absolut betrachtet dünne Polymerbürsten im Vergleich weniger Wasser auf, das Verhältnis von aufgenommenem Wasser zu Polymersegment bleibt jedoch mit steigender Molmasse konstant. Je höher die Schichtdicke, umso größer ist demnach die Kapazität der Wasseraufnahme und umso ähnlicher sollte der Gesamtbrechungsindex dem Brechungsindex von Wasser (lit. $n_{\text{Wasser}} = 1.33$) entsprechen. Es zeigte sich, dass die bestimmten Gesamtbrechungsindizes im Mittel um 1.497 (lit. $n_{\text{PNIPAm trocken}} = 1.5$) liegen und sich mit steigender relativer Feuchte nicht dem beschriebenen Brechungsindex von vollständig gequollenem PNIPAm (lit. $n_{\text{PNIPAm gequollen}} = 1.36$) annähern. Hier ist zu erwähnen, dass die Bestimmung der Schichtdicke im Vergleich zur Modellierung des Brechungsindex, aufgrund des Auflösungsvermögens der Ellipsometrie, sensitiver ist und demnach der Wassergehalt in der Polymerbürste im Gesamtbrechungsindex nicht exakt wiedergegeben ist.⁹⁸ Der Quellgrad der betrachteten PNIPAm Bürsten steigt hierbei bis zu einem Maximalwert von 1.18, welcher verglichen mit dem Quellgrad von nicht-angebundenem PNIPAm ($d/d_{\text{dry}} = 5$) um ein Vielfaches reduziert ist.

Daraus folgt die Frage nach dem Potenzial der Quellung und der damit verbundenen Vorstreckung der Polymerbürste durch Immobilisierung auf dem Substrat. Hierzu wurde zunächst die Konformation aller betrachteten Polymerbürsten in Reaktion gesetzt, um den Einfluss von *semi-dilute* zu *concentrated* Polymerbürsten auszuschließen. Der Vergleich der Gyrationenradien (siehe Tabelle 6.1) mit dem mittleren Ankerabstand ($D = 1.3 \text{ nm}$) zeigt, dass bei allen betrachteten PNIPAm Bürsten eine *concentrated* Polymerbürste ($D \ll R_g$) und somit eine starke Grundstreckung der Polymerketten vorliegt. Im Verhältnis zur maximal möglichen Streckung einer nicht-angebundenen Polymerkette sind die PNIPAm Bürsten im definierten trockenen Zustand (15% rH) bereits im Mittel zu 40% gestreckt und veranschaulicht die entropische Belastung der Bürste vor einsetzen eines nennenswerten Quellprozesses.¹⁶⁴ Mit zunehmender relativer Luftfeuchtigkeit ist bei 90% rH eine Zunahme der Streckung um im Mittel 7% auf fast 50% Streckung zu beobachten. Die Parallele des Verlaufs des Quellgrades mit der schematischen Sorptionsisotherme eines organischen Polymers zeigt,¹⁶² dass die maximale Kapazität der Wasseraufnahme aus der Dampfphase bei 90% rH nahezu erreicht und eine stärkere Streckung durch Luftfeuchtequellung somit nicht möglich ist. Trotz dem sinkenden Wasserdampfdiffusionswiderstands mit zunehmender rH bei hydrophilen Polymeren ist dies konsistent mit der vorliegenden stark gestreckten Konformation der Polymerbürste.

Weiter zeigt sich bei 90% rH ein Abfall aller betrachteten Gesamtbrechungsindizes und lässt Kondensationseffekte vermuten. AUERNHAMMER beschrieb in diesem Zusammenhang die bevorzugte Taubildung (Kondensation) auf weichen deformierbaren Substraten mit zunehmender relativer Luftfeuchtigkeit.¹⁵³ Unter Berücksichtigung der von LEONFORTE und MÜLLER durchgeführten Simulationen ähneln die in der vorliegenden Arbeit betrachteten *concentrated* Polymerbürsten harten Oberflächen, welche eine mögliche Deformation durch einen Fluidtropfen minimieren⁷⁷ und somit einer bevorzugten Taubildung durch Deformation der Oberfläche widersprechen. Entsprechend war unter diesen Messbedingungen keine makroskopische Kondensation zu beobachten. Da in den vorliegenden *concentrated* Polymerbürsten keine wasserausnahmefähigen Porenräume vorhanden sind ist ebenso eine Kapillar-

kondensation auszuschließen, welche sich signifikant in der Annäherung der Gesamtbrechungsindizes an den Brechungsindex von Wasser geäußert hätte und nicht beobachtet wurde. Ein in Anlehnung an den von CHHABRA *et al.*⁵⁶ beschriebenen temperaturabhängigen, gradientenartigen Verlauf im Be- und Entnetzungsverhalten von PNIPAm Bürsten konnte im Quellverhalten bei konstanter Temperatur nicht aufgefunden werden und verweisen auf die, unter diesen Messbedingungen, direkte Reaktion der Polymerbürsten auf die Veränderungen ihrer Umgebung. Die Quellung unter Lösungsmiteleinfluss zeigt, dass trotz einer fast 50% Streckung der Polymerbürste bei 90% rH diese im Lösungsmittel sich im Verhältnis zur maximalen Konturlänge um weitere 18% auf 65% streckt. Hierbei sinkt der Gesamtbrechungsindex auf 1.38 und nähert sich dem in der Literatur beschriebenen Brechungsindex vollständig gequollenem PNIPAm von 1.36 an. Zusätzlich wurde die Sensibilität der Messmethoden (AFM | Ellipsometrie) auf topographische Unterschiede wie eine inhomogene Verteilung des Lösungsmittels im Polymerfilm bzw. der lokalen Kettenlänge veranschaulicht.

Schlussfolgernd kann die Aussage getroffen werden, dass im betrachteten System ein konstantes Verhältnis zwischen der Menge an aufgenommenen Wasser zu Polymersegment vorherrscht und der Quellgrad somit von der relativen Luftfeuchtigkeit und nicht der Molmasse der Polymerbürste dominiert wird - exemplarisch in Abbildung 6.9 dargestellt.

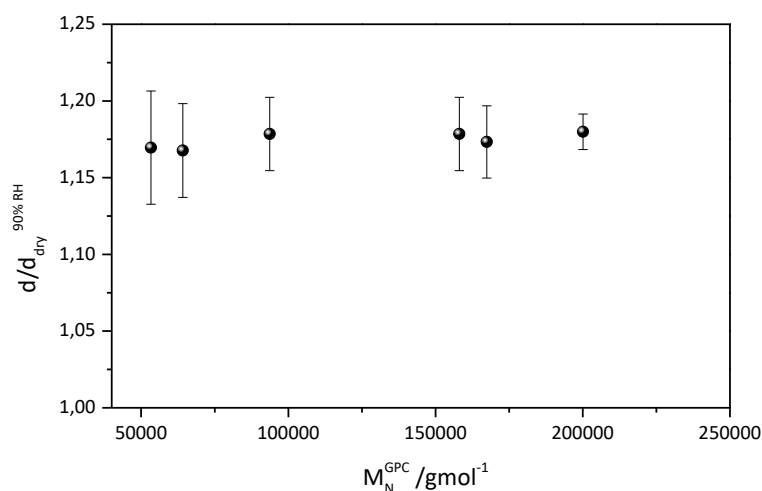


Abbildung 6.9: Exemplarische graphische Auftragung des Quellgrads als Funktion der mittels GPC ermittelten Molmasse. SI-ATRP bei 23 °C NIPAm/Ini/Cu^ICl/Me₆TREN x:1:10:10 in DMF/H₂O 4:1.

Die Quellung unter Lösungsmiteleinfluss zeigt zudem die erschwerte Diffusion der Wassermoleküle aus der Umgebung in das polymere System, welche in der hohen Pfropfdichte der PNIPAm Bürsten begründet ist. Der Vergleich des Verlaufs des Quellgrades mit dem schematischen Verlauf der Sorptionsisotherme eines organischen Polymers¹⁶² (siehe Abbildung 6.6) legt nahe, dass im Falle von *concentrated* PNIPAm Bürsten ein maximaler Quellgrad von ~ 1.2 mit im Mittel 47% Streckung der Bürste durch Wasserdampfabsorption nicht überschritten werden kann, während unter Lösungsmiteleinfluss eine Streckung von 65% möglich ist. Ebenso zeigte sich die unmittelbare Reaktion der Bürste auf die Veränderung in ihrer Umgebung. In diesem Zusammenhang diskutierte Pelton,¹⁵⁰ dass auch im Falle des definierten hydrophoben Zustands eine PNIPAm Bürste niemals vollständig Wasserfrei ist. HANIKA¹⁶³ beschrieb in seiner Dissertation die Kondensation von Wasserdampf in 2 nm großen Mikroporen, welche, unter Berücksichtigung des Sättigungsdampfdruck von Wasser bei Raumtemperatur von 28 mbar, zur vollständigen Entleerung ein Druck von < 0.01 mbar benötigen. Demnach ist die Frage nach dem Einfluss der Wasserdampfsorption zur Quellung und der Zustand einer vollständig trockenen Polymerbürste nicht vollständig geklärt. Die Bestimmung des Wassergehaltes und der Sorptionsiso-

therme sollte demnach Bestandteil weiterführender Forschung sein. Weiter ist, durch Variation der Pfropfdichte, zu untersuchen, ob die von GUMEROV und POTEKIN⁶⁰ postulierte Unabhängigkeit des Quellgrads von der Pfropfdichte auch auf den Einfluss von Wasserdampf auf das Quellverhalten dicht gepropfter planarer Homo-Bürsten übertragbar ist.

Betrachtet man die Quellung der Polymerbürste als Phasenübergang ist auch eine unstetige, sprunghafte Änderung des physikalischen Zustandes kontinuierlicher dynamischer Systeme, wie dem Quellprozess der Polymerbürste, in Betracht zu ziehen. Hierbei kann es, auch im Falle einer isotropen Quellung der Bürste, welche einen stabilen Zustand anstrebt, bei einer gleichmäßigen Variation der äußeren Bedingungen zu einem Ablösen der Bürste vom Substrat kommen. Diese nichtstetige Zustandsänderung von angebundener zur freien Polymerkette kann durch die Theorie der Singularitäten differenzierbarer Abbildungen oder umgangssprachlich als Katastrophentheorie beschrieben werden.^{165–168} Aufgrund der mathematischen Komplexität wird nicht weiter auf die Katastrophentheorie eingegangen. Wie später in Kapitel 8 kurz angemerkt ist nach Applikation eines Fluidtropfens auf PNIPAm Bürsten dieser als Abdruck auf der Oberfläche sichtbar und lässt ein Ablösen der Polymerbürsten vermuten. Ellipsometrische Messungen vor und nach der Luftfeuchtequellung, der Quellung unter Lösungsmiteleinfluss und nach Applikation eines Wassertropfens zeigten keinen nennenswerten Unterschied in der Schichtdicke der gemessenen Substrate (*vorher* $103.6 \text{ nm} \pm 3.9 \text{ nm}$ | *nachher* $104.2 \text{ nm} \pm 2.1 \text{ nm}$), ebenso ist der beobachtete Abdruck reversibel. Folglich konnte in Anwesenheit von Wasser als Fluid kein Ablösen der Polymerketten vom Substrat festgestellt werden. Demgegenüber steht die Applikation von ionischen Flüssigkeiten als Fluid, welche nach 48 h eine Verringerung der Schichtdicke aufzeigten und somit die PNIPAm Bürste angreifen. Dies ist jedoch Bestandteil weiterführender Forschung und wird nicht betrachtet.

7 Benetzung von oberflächengebundenen Polymerbürsten

Im Folgenden soll der Frage nachgegangen werden, ob die Erkenntnisse aus den vorangegangenen Kapitel (siehe Kapitel 6) auf die partielle Benetzung von PNIPAm Bürsten übertragbar sind. Demnach wäre die Interaktion von Flüssigkeitstropfen auf den Polymerfilmen vom Quellverhalten der Substrate und somit von der relativen Luftfeuchtigkeit und nicht von der Molmasse der angebundenen Ketten abhängig. Hierzu wurde zunächst das Verhalten eines liegenden Wassertropfens unter variierender Luftfeuchte (4 – 97%) auf unterschiedlich dicken PNIPAm Bürsten sowie Referenzsubstraten betrachtet und mittels dem MATLAB Algorithmus *DENISE* (siehe Kapitel 4.1.3) ausgewertet.¹¹⁸

7.1 Benetzungsverhalten unbeschichteter Referenzsubstrate in variierender Umgebungsfeuchte

AMIRFAZLI *et al.*¹⁶⁹ zeigte in seinen Studien die Abhängigkeit des Kontaktwinkels von der Tropfengröße an verschiedenen Flüssigkeiten als Folgerung der von VESSELOVSKY und PERTZOV¹⁷⁰¹⁷¹ postulierten Linienspannung. Dementsprechend wurde als erstes der Volumenfehler der Tropfendosierung sowie durch Variation des Volumens dessen Einfluss untersucht. Für das in der vorliegenden Arbeit gewählte Tropfenvolumen (2.00 μL) wurde eine mittlere Abweichung von $2.04 \mu\text{L} \pm 0.08 \mu\text{L}$ ermittelt, dessen Einfluss auf den mit optischen Methoden zugänglichen Kontaktwinkel nicht bestimmt werden konnte, und weist somit eine Volumenkonsistenz auf. Ebenso konnte in Vorversuchen durch Variation des Volumens keine Kontaktwinkeländerung außerhalb des Fehlertoleranzbereichs des makroskopisch bestimmten Kontaktwinkels, welche eindeutig auf die Volumendifferenz des applizierten Tropfens zurückgeführt werden konnte, beobachtet werden. Nicht auszuschließen ist ein durch die tangential Bestimmung des Kontaktwinkels mittels des MATLAB Algorithmus auftretender Fehler in der Auswertung der verwendeten Daten.

Nachdem die Konsistenz der Tropfendosierung ermittelt wurde, wurde als nächstes die Dreiphasenkontaktlinie und der zugehörige Radius eines reinen Wassertropfens (2.00 μL) auf einem unbeschichteten Siliziumwafer als Funktion der Zeit bei unterschiedlichen relativen Luftfeuchten gemessen. Diese in Abbildung 7.1 dargestellten Referenzmessungen zeigen eine Streuung der Messwerte im Bereich von 13° beim Kontaktwinkel und 0.15 mm beim Tropfenradius mit Variation der Luftfeuchte, welche allerdings im Fehlertoleranzbereich der einzelnen Messwerte liegt. Die leichte Variation im Verlauf des Kontaktwinkels und des Tropfenradius in Abhängigkeit von der Luftfeuchtigkeit ist wie erwartet im Mittel konform unabhängig von der Luftfeuchte.

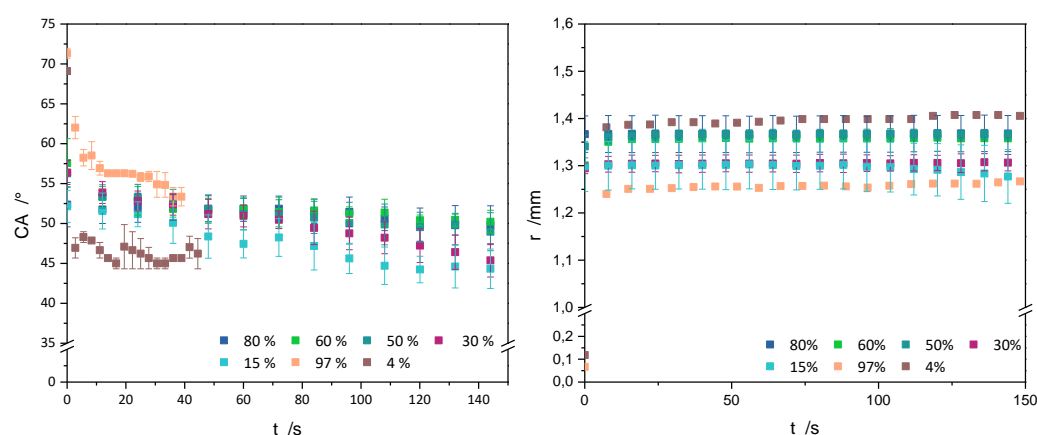


Abbildung 7.1: *links* Graphische Auftragung der Kontaktwinkel eines auf einem unbehandelten Siliziumwafer applizierten Wassertropfens als Funktion der Zeit in Abhängigkeit von der relativen Luftfeuchte und *rechts* die zugehörigen Radien der Tropfenbasis.

Im Rahmen der, in Kapitel 7.8 näher erläuterten, Rotationsmessungen wurde der Einfluss der Präparation des Trägersubstrats auf den Kontaktwinkel näher untersucht. Es zeigte sich, dass Veränderungen der Oberflächeneigenschaften durch unterschiedliche Reinigungs- und Äquilibrationsverfahren den optisch ermittelbaren makroskopischen Kontaktwinkel eines liegenden Wassertropfens signifikant beeinflussen (siehe Abbildung 7.2). So neigen mit Plasma behandelte Oberflächen zu einer vollständigen Benetzung, dessen Kontaktwinkel mit wachsendem zeitlichen Abstand zwischen der Reinigung und der Messung zunimmt. Demgegenüber wiesen reine Ultraschallbehandlungen bzw. Soxhlet Extraktionen nur im Bereich hoher Fehlersignifikanz reproduzierbare Kontaktwinkel auf.

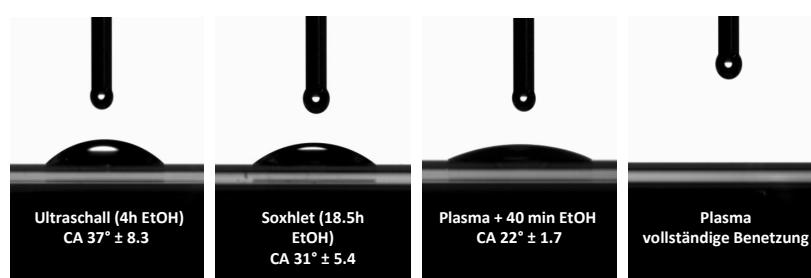


Abbildung 7.2: Photographie des optisch ermittelten makroskopischen Kontaktwinkels eines 2 μ L Wassertropfens auf mit unterschiedlichen Reinigungs- und Äquilibrationsverfahren behandelten unbeschichteten Flachglaskapillaren.

Folglich sind die in Abbildung 7.1 beobachtbaren Abweichungen auf Verunreinigung des Substrates zurückzuführen. Für die Reproduzierbarkeit der gemessenen Kontaktwinkel unbeschichteter Substrate wurden daher ausschließlich mit Plasma behandelte und 40 min in Ethanol äquilibrierte Referenzsubstrate verwendet.¹⁷²

7.2 Benetzung von oberflächengebundener Poly-*N*-isopropylacrylamid-Bürsten

Im nachfolgenden Kapitel wird im Vergleich zum unbeschichteten Substrat die Dreiphasenkontaktlinie und der zugehörige Radius eines reinen Wassertropfens ($2.00\ \mu\text{L}$) auf mit PNIPAm Bürsten beschichteten Siliziumwafern als Funktion der Zeit untersucht. Ferner war auf PNIPAm Substraten mit fortschreitender Zeit ein sich farblich abhebender Imbibitionsradius um den Tropfen zu beobachten. Ob es sich dabei bei um den von HARDY¹⁷³ beschriebene Vorläuferfilm eines sich auf einer Oberfläche ausbreitenden Tropfens handelt wird in Kapitel 8 näher betrachtet.

Betrachtet man den zeitlichen Verlauf des Dreiphasenkontakts eines liegenden Wassertropfens ($2\ \mu\text{L}$) auf einem mit einer PNIPAm Bürste beschichteten Substrat, ist, innerhalb der ersten Sekunden nach Absetzen, ein hochdynamisches Verhalten zu erkennen. Dieses unterscheidet sich deutlich vom Spreitverhalten auf einem unbehandelten Siliziumwafer und ist beispielhaft an einer $190\ \text{nm}$ dicken Polymerbürste bei 50% rH in Abbildung 7.3 wiedergegeben. Abbildung 7.3 zeigt auf PNIPAm beschichteten Substrate ein signifikant langsames Spreiten des applizierten Tropfens, dessen finiter Tropfenradius erst mit $35\ \text{s}$ „Verzögerung“ erreicht ist (Si $5\ \text{s}$, PNIPAm $40\ \text{s}$).

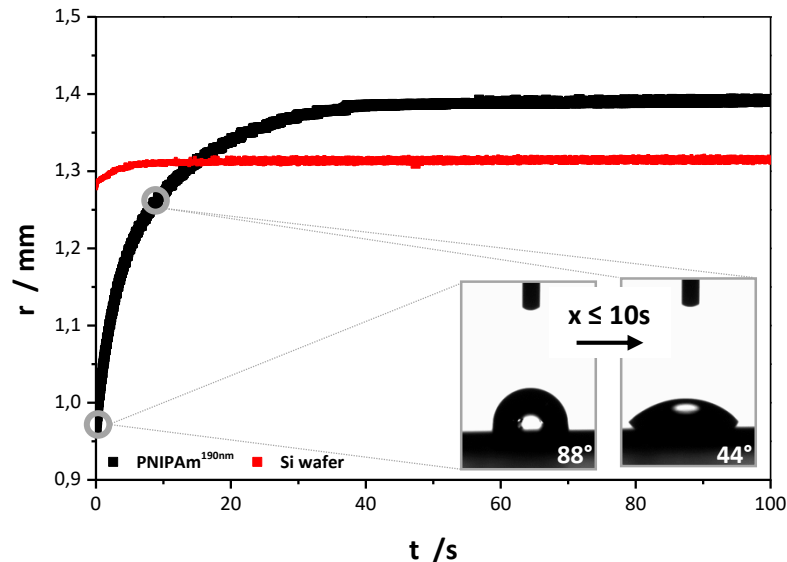


Abbildung 7.3: Vergleich der Benetzungsdynamik einer $190\ \text{nm}$ dicken PNIPAm Schicht mit einem unbeschichteten Siliziumwafer anhand der graphischen Auftragung des Tropfenradius als Funktion der Zeit bei 50% rH.

Während die Applikation des Wassertropfens auf einen unbehandelten Siliziumwafer einen Startkontaktwinkel nahe dem finiten Kontaktwinkel mit einer schnellen Entwicklung zu diesem aufweist, zeigen PNIPAm Bürsten einen dem degressiven Zerfallen nahekommenden Verlauf (siehe Abbildung 7.4). Vergleicht man den Kontaktwinkel unter Variation der Schichtdicke bei gleichbleibender Luftfeuchtigkeit (50% rH), wird ein ähnliches Verhaltensmuster unabhängig von der Schichtdicke deutlich mit einer Streuung am Endpunkt ($100\ \text{s}$) von 20° .

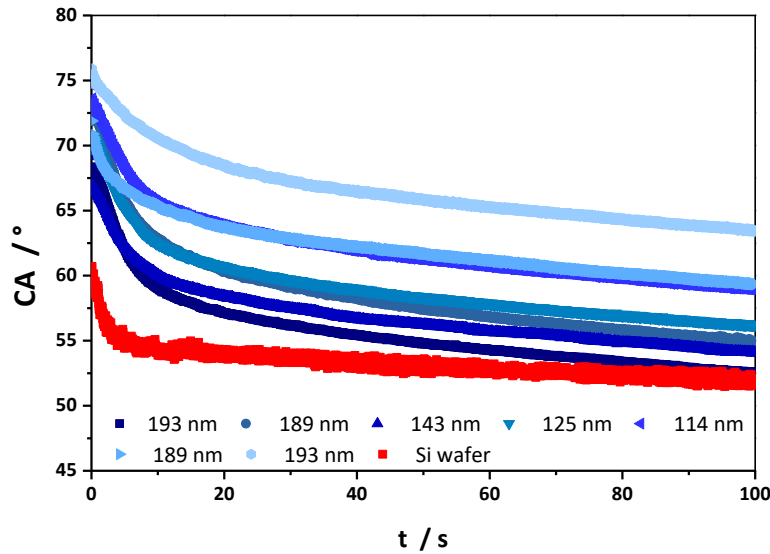


Abbildung 7.4: Vergleich der graphischen Auftragung der Kontaktwinkel als Funktion der Zeit bei 50% rH.

Die auftretende Varianz zwischen den Kontaktwinkeln ist, wie in Kapitel 6 erwähnt, auf den stärker werden Einfluss des Untergrundes mit sinkender Schichtdicke zurückzuführen. Der Kontaktwinkel des verwendeten Oberflächeninitiators liegt bei 75.2° (siehe Kapitel 5.1.3). Je dünner die Polymerschicht, umso stärker sind die Eigenschaften des Trägers im Vordergrund. Im Gegensatz zum unbeschichteten Substrat ist der Startkontaktwinkel auf PNIPAm Bürsten signifikant höher als der finite Kontaktwinkel von 15° .⁵⁷ PELTON¹⁵⁰ postulierte, dass die momentane Ausrichtung der in PNIPAm befindlichen hydrophoben (Isopropyl-Gruppen, Polymethylen-Rückgrad) bzw. hydrophilen Gruppen (Sauerstoff und Stickstoff reichen Bereiche) die jeweiligen Eigenschaften der Oberfläche bestimmen. Dieser, durch die funktionellen Gruppen, amphiphile Charakter von PNIPAm bleibt sowohl unterhalb als auch oberhalb des LCST erhalten. Demnach ist PNIPAm niemals vollständig hydrophil bzw. hydrophob und das hydrophobe Verhalten des Startkontaktwinkels beim Absetzen des Tropfens ist das Resultat der lokalen, chemischen Eigenschaften, bedingt durch die Ausrichtung der funktionellen Gruppen, der PNIPAm-Bürste.

Mit Erreichen eines konstanten Tropfenradius (~ 40 s - Abbildung 7.3) ist zudem ein Übergang vom degressiven Zerfall artigen Verlauf des Kontaktwinkels zu einer linearen Abnahme dessen mit der Zeit zu beobachten (siehe Abbildung 7.4). BOURGÉS-MONNIER und SHANAHAN¹⁷⁴ untersuchten den Verdunstungsprozess anhand der Tropfengröße und -form durch Vergleich der Tropfenhöhe h , der Fußlänge L und der Kontaktwinkel θ und entdeckten, dass am Anfang des Verdunstungsprozesses die Fußlänge konstant bleibt, während Tropfenhöhe und Kontaktwinkel abnehmen, wie in Kapitel 8.1.1 beobachtet. Eine vereinfachte schematische Darstellung der Abnahme der Tropfenhöhe und des Kontaktwinkels unter Erhalt der Fußlänge zu Beginn der Verdampfung ist in Abbildung 7.5 dargestellt.

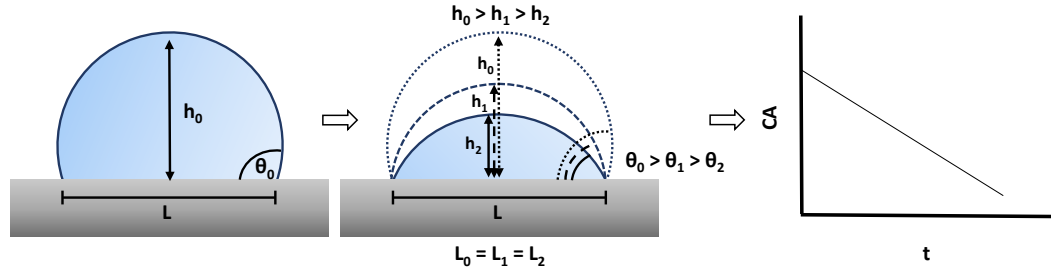


Abbildung 7.5: Schematische Darstellung der Abnahme der Tropfenhöhe und des Kontaktwinkels unter Erhalt der Fußlänge zu Beginn des Verdunstungsprozesses und überspitzte Darstellung des charakteristischen linearen Verlaufs des Kontaktwinkels mit der Zeit für Verdunstungsprozesse auf Systeme mit $CA < 90^\circ$.

ROWAN *et al.*^{175,176} zeigten des Weiteren die annähernd lineare Abnahme des Kontaktwinkels mit der Zeit auf, welche charakteristisch für die Verdunstung eines liegenden Tropfens mit konstanter Fußlänge auf Systeme mit Gleichgewichtskontaktwinkeln von weniger als 90° ist (siehe Abbildung 7.5 *rechts*). Demnach ist der lineare Verlauf des Kontaktwinkels bei konstanter Fußlänge eindeutig auf die Verdunstung des Tropfens zurückzuführen. Ferner ist ein Abflachen der Steigung dieses linearen Verlaufs mit zunehmender Luftfeuchtigkeit zu beobachten (siehe Kapitel 7.4), welches ebenfalls für Verdampfungsprozesse spricht, da mit zunehmender relativer Luftfeuchte die Verdampfungsrate (Steigung) sinkt. Ob hier eine beschleunigte Verdampfungsrate bedingt durch die Oberflächenmodifikation¹⁷⁷ vorliegt wird in Kapitel 8.1.1 näher betrachtet.

Anzumerken ist allerdings, dass der Einfluss der Tropfenform und des Kontaktwinkels auf die Verdampfungsrate liegender Tropfen ausschließlich auf festen Oberflächen untersucht wurde und ein eventueller Einfluss von Quellung oder Imbibitions auf die Verdampfungsrate weder bei BOURGÉS-MONNIER und SHANAHAN noch bei ROWAN *et al.* berücksichtigt wurde.

Infolgedessen kann der zeitliche Verlauf des Dreiphasenkontakts eines liegenden Wassertropfens auf den unbeschichteten, horizontalen Referenzsubstraten (Siliziumwafer) zunächst durch das Bestreben den Gleichgewichtszustand zu erreichen beschrieben werden (siehe Abbildung 7.6 I *rot*).¹⁷⁸ Hierbei gleicht der Tropfen seine bei Erstkontakt¹⁷⁹ mit dem Substrat erhaltene Dysbalance durch Spreiten binnen 5 s bis zum finiten Kontaktwinkel aus und wird im beobachteten Benetzungsverhalten, durch einen Startkontaktwinkel nahe dem finiten Kontaktwinkel mit einer schnellen Entwicklung zu diesem, deutlich (siehe Abbildung 7.4). Mit Erreichen eines konstanten Tropfenradius (5 s; siehe Abbildung 7.3) ist die von ROWAN *et al.*^{175,176} beschriebene lineare Abnahme des Kontaktwinkels zu beobachten und veranschaulicht den Beginn von Verdunstungsprozessen (siehe Abbildung 7.6 II *rot*). Demnach zeigt die Benetzungskinetik eines auf einem Siliziumwafer applizierten Wassertropfens zwei Regime. Eine schematische Darstellung der Regime der Benetzungskinetik ist in Abbildung 7.6 dargestellt.

Im Vergleich zum unbeschichteten Substrat ist der Startkontaktwinkel auf PNIPAm Bürsten signifikant höher als der finite Kontaktwinkel (15°)⁵⁷ und zeigt einen hydrophoben Charakter. Nach PELTON¹⁵⁰ wird die Benetzungskinetik des applizierten Tropfens zunächst durch die lokale Ausrichtung der funktionellen Gruppen der PNIPAm Bürste, d.h. durch die lokale Oberflächenenergie, bestimmt und definiert das erste Regime (siehe Abbildung 7.6 I *schwarz*). Analog dem unbeschichteten Substrat zeigt der Verlauf des Kontaktwinkels mit Erreichen eines konstanten Tropfenradius (40 s; siehe Abbildung 7.3) eine lineare Abnahme und deutet den Beginn von Verdunstungsprozessen an (siehe Abbildung 7.6 III *schwarz*).^{175,176} Weiter ungeklärt ist der dem degressiven Verlauf nahekommender Abfall des Kontaktwinkels nach absetzen des Fluidtropfens vor Einsätzen der Verdampfung ($t < 40$ s). Dieses dynamische Spreitverhalten kann auf Quellphänomene oder Imbibitionsprozesse hindeuten und soll in den folgenden Kapiteln näher untersucht werden.

Zusammenfassend kann die partielle Benetzung eines liegenden Wassertropfens auf PNIPAm Bürsten in drei Regime und auf den unbeschichteten Referenzsubstraten in zwei Regime unterteilt werden (siehe Abbildung 7.6):

- (I) Der hydrophobe Charakter des Startkontaktwinkels, bedingt durch die Ausrichtung der Isopropylgruppen bzw. des Polymethylen Rückgrads zur Atmosphäre (Luft) hin.
 - (II) Dem noch nicht näher betrachteten dynamischen Spreitverhalten, welches auf dynamische Quellphänomene hindeutet.
 - (III) Die lineare Abnahme des Kontaktwinkels durch Verdunstungsprozesse.
- (I) Spreiten bis zum Erreichen des Gleichgewichtszustands.
- (II) Die lineare Abnahme des Kontaktwinkels durch Verdunstungsprozesse.

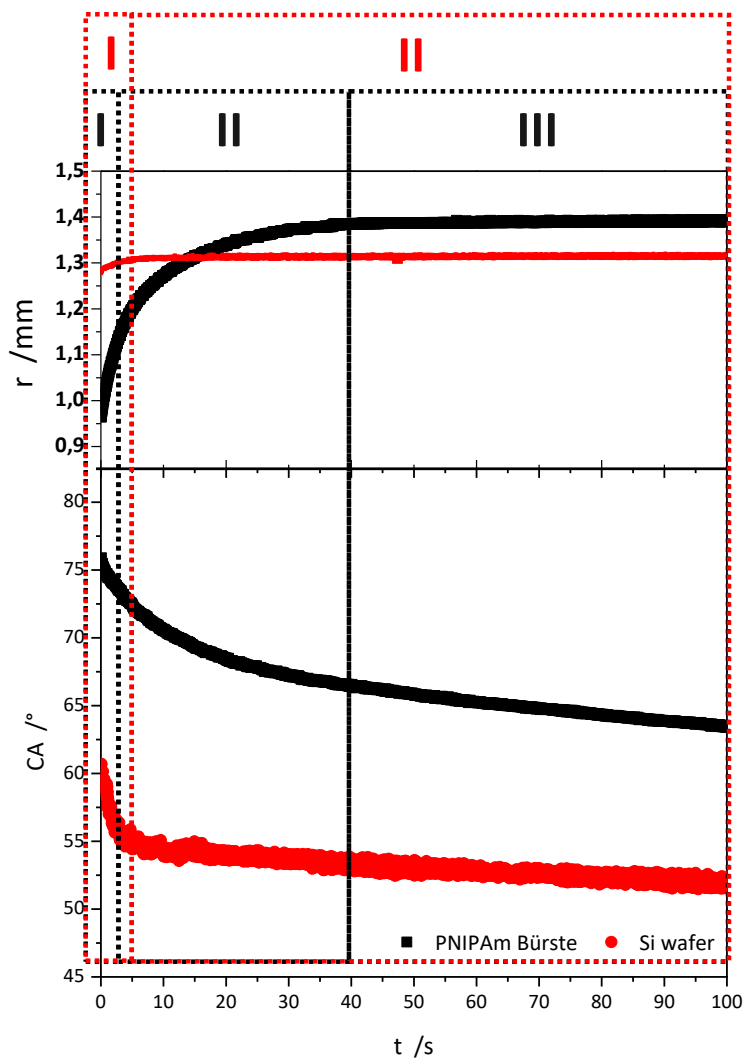


Abbildung 7.6: Schematische Darstellung der postulierten drei Regime der Benetzung einer PNIPAm Bürste (*schwarz*) und zwei Regime eines Siliziumwafers (*rot*). *oben* Tropfenradius als Funktion der Zeit; *unten* Kontaktwinkel als Funktion der Zeit.

7.3 Benetzungsverhalten in Abhängigkeit von der Schichtdicke bei konstanter rel. Luftfeuchte

Zu Klären ist weiterhin der Einfluss der Luftfeuchtigkeit auf das Benetzungsverhalten. Um sich dem zu nähern, wurde im Folgenden die Benetzung der Polymerbürsten unterschiedlicher Dicke, durch einen liegenden Wassertropfen, in Umgebung konstanter Luftfeuchtigkeit betrachtet.

Hierzu wurde die Dreiphasenkontaktlinie und der zugehörige Radius eines reinen Wassertropfens (2.00 μL) auf mit PNIPAm Bürsten der Schichtdicke 90 nm | 125 nm | 143 nm | 190 nm beschichteten Siliziumwafer als Funktion der Zeit bei unterschiedlichen relativen Luftfeuchten (97% | 80% | 60% | 50% | 30% | 15% | 3.5%) gemessen und das Benetzungsverhalten auf den einzelnen Schichtdicke bei konstanter rel. Luftfeuchte miteinander verglichen. Die Messungen bei 97% rH und 3.5% rH erfolgten im Versuchsstand von M. Heinz (TTF /TU Da) und die Messungen bei 80%-15% rH wurden im Versuchsstand von Dr. M. Hartmann (NMF /TU Da) realisiert. In beiden Fällen erfolgte die Auswertung der Messdaten mittels MATLAB Algorithmus. In Abbildung 7.7 ist das Benetzungsverhalten (Kontaktwinkel *links* / Tropfenradius *rechts*) eines liegenden Wassertropfens auf PNIPAm Bürsten und dem Referenzsubstrat als Funktion der Zeit bei 97% rH (*oben*) und 80% rH (*unten*) aufgeführt. Zur Differenzierung wurden die Messwerte die Referenz als schwarze Linie und die Messwerte auf den mit PNIPAm Bürsten beschichteten Siliziumwafer als sich farblich abhebende Punkte dargestellt: 90 nm *blau* | 125 nm *grün* | 143 nm *orange* | 190 nm *purpur*.

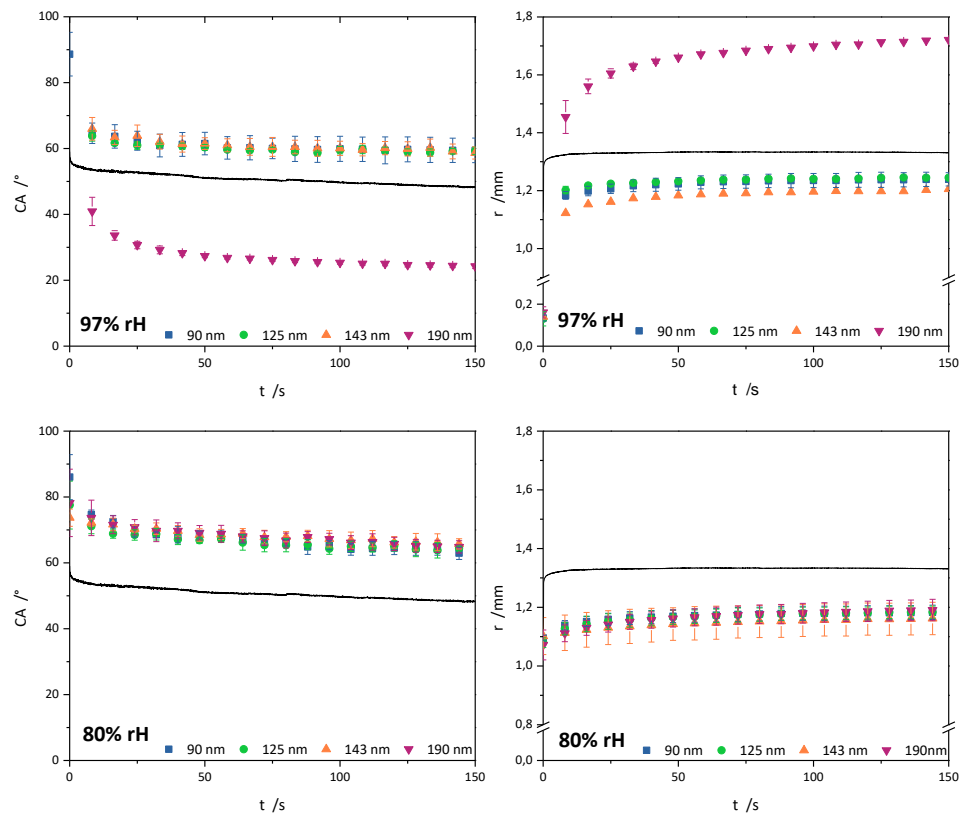


Abbildung 7.7: Vergleich der graphischen Auftragung der Kontaktwinkel *links* und den zugehörigen Radien *rechts* als Funktion der Zeit auf PNIPAm Bürsten unterschiedlicher Schichtdicke (90 nm *blau* | 125 nm *grün* | 143 nm *orange* | 190 nm *purpur*) und dem unbeschichteten Siliziumsubstrat (schwarze Linie) bei konstanter rel. Luftfeuchtigkeit (97% *oben*, 80% *unten*).

Man sieht, dass bei einer relativen Luftfeuchte von 97% die Auftragungen der Schichtdicken 90 nm, 125 nm und 143 nm sowohl im Verlauf des Kontaktwinkels als auch im Verlauf des Tropfenradius aufeinander fallen, mit einer sich im Fehlertoleranzbereich befindlichen Abweichung bei 143 nm im Verlauf des Tropfenradius. Sie weisen im Vergleich einen allgemein höheren Kontaktwinkel bei zeitgleich kleinerem Tropfenradius als die Referenzmessungen auf einem unbeschichteten Siliziumwafer auf und deuten auf einen hydrophoben Charakter der Oberfläche hin. Von dem abweichend zeigt die 190 nm dicke Polymerbürste einen signifikant kleineren Kontaktwinkel mit einem zeitgleich größeren Tropfenradius als die Referenz auf. Demnach wäre die Polymerbürste (190 nm) hydrophiler als das Referenzsubstrat. Diese Diskrepanz ungeachtet zeigen alle Schichtdicken einen, verglichen zur Referenzmessung, langsameren Spreitprozess zum konstanten Tropfenradius hin, welcher bei 190 nm besonders ausgeprägt ist (siehe Abbildung 7.7). Die leichte Abweichung des Tropfenradius bei 143 nm ist mit einer lokalen Variation in der Bürstenstruktur zu erklären und verweist nicht auf einen Einfluss der Schichtdicke. Berücksichtigt man den in Kapitel 6 ermittelten Quellgrad zeigte sich, dass das Verhältnis der relativen, aufgenommen Wassermenge zum Polymersegment konstant ist und demnach würde man einen molmassenunabhängigen Verlauf der partiellen Benetzung erwarten. Betrachtet man hingegen den Verlauf des Kontaktwinkels und des Tropfenradius als Funktion der Zeit bei einer relativen Luftfeuchte von 80% zeigt sich das erwartete von der Schichtdicke unabhängige „identische“ Verhalten aller PNIPAm Bürsten. Entsprechend wäre zu vermuten, dass die beobachtete Differenz des 190 nm Substrats auf eine Abweichung in der Probenpräparation zurückzuführen sein könnte und die Messwerte dadurch verfälscht sind. Allerdings zeigten Messungen bei niedrigeren relativen Luftfeuchten mit vergleichbaren Schichtdicken (185 nm bis 195 nm) ein den 190 nm ähnliches Benetzungsverhalten. Aufgrund der signifikant hohen Luftfeuchtigkeit von 97% rH sind weiter Kondensationseffekte, welche einen starken Einfluss auf die Oberflächenenergie und damit ihrem Benetzungsverhalten ausüben, zu vermuten. Auffällig ist allerdings, dass diese Diskrepanz zwischen 97% rH und 80% rH nur im Falle der 190 nm beobachtet wurde und sich somit die Frage nach der expliziten Affinität dieser Schichtdicke für Kondensationseffekte stellen würde. Wie in Kapitel 6 erwähnt wurden Versuche zur Bestimmung von Kondensationseffekten zu diesem Zeitpunkt nicht durchgeführt und sind Gegenstand weiterführender Forschung. Ein anderer Ansatzpunkt ist die Fragestellung, ob das Benetzungsverhalten der 190 nm Schicht systemimmanent ist und damit, analog zum Benetzungsverhalten dünner PNIPAm Bürsten ($x < 80$ nm, siehe Kapitel 6), das untere Limit einer anderen Benetzungsdynamik markieren würde. Da in der vorliegenden Arbeit Schichtdicken über 200 nm nicht erreicht werden konnten, konnte der Fragestellung, ob Schichtdicken von $x > 200$ nm ein anderes Benetzungsverhalten aufweisen als Schichtdicken zwischen 80 nm und 200 nm, nicht weiter nachgegangen werden und ist Gegenstand weiterführender Forschung. Ferner ließ die Diskrepanz der 190 nm Schichtdicke eine nicht Vergleichbarkeit der hier verwendeten unterschiedlichen Messmethoden zum Realisieren von 97% und 80% relativer Luftfeuchtigkeit vermuten.

In Abbildung 7.8 ist das Benetzungsverhalten (Kontaktwinkel *links* / Tropfenradius *rechts*) eines liegenden Wasserstropfens auf PNIPAm Bürsten und dem Referenzsubstrat als Funktion der Zeit bei 60% rH (*oben*) und 50% rH (*unten*) aufgeführt. Betrachtet man die Auftragungen der Schichtdicken 90 nm, 125 nm und 143 nm zeigt sich sowohl bei einer relativen Luftfeuchte von 60% rH als auch bei 50% rH ein nahezu identischer Verlauf der Kontaktwinkel. Die Tropfenradien weisen bei 60% rH eine leichte Streuung zwischen 90 nm und 125 nm und eine außerhalb des Fehlertoleranzbereichs befindlichen Abweichung hin zu kleineren Tropfenradien bei 143 nm auf, während die Auftragungen der Tropfenradien bei 50% aufeinander fallen. Sie weisen im Vergleich einen allgemein höheren Kontaktwinkel bei zeitgleich kleinerem Tropfenradius als die Referenzmessungen auf und deuten analog zu 97% | 80% rH auf einen hydrophoben Charakter der Oberfläche hin. Von dem abweichend zeigt die 190 nm dicke Polymerbürste im Mittel einen kleineren Kontaktwinkel mit einem zeitgleich größeren Tropfenradius auf, dessen Startkontaktwinkel bzw. -radius mit denen der anderen vermessenen PNIPAm Bürsten ähnelt und mit fortschreitendem zeitlichen Verlauf divergiert.

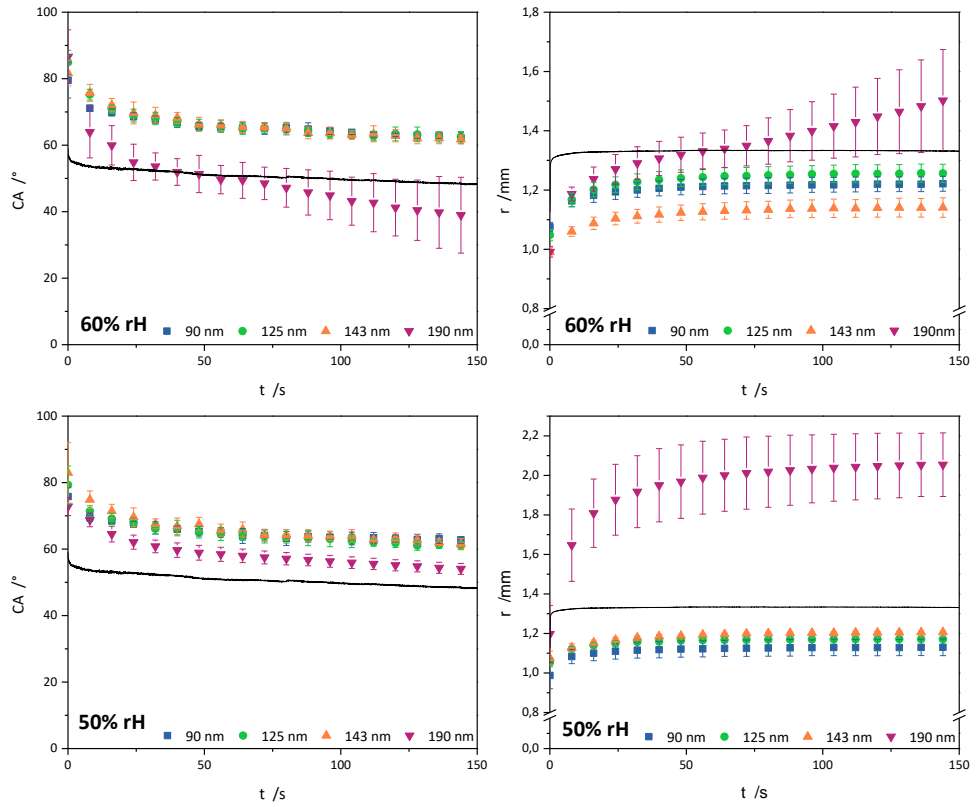


Abbildung 7.8: Graphische Auftragung der Kontaktwinkel *links* und den zugehörigen Radien *rechts* als Funktion der Zeit auf PNIPAm Bürsten unterschiedlicher Schichtdicke (90 nm *blau* | 125 nm *grün* | 143 nm *orange* | 190 nm *purpur*) und dem unbeschichteten Siliziumsubstrat (schwarze Linie) bei konstanter rel. Luftfeuchte (60% *oben*, 50% *unten*).

Hierbei ist eine signifikante Abweichung bei 50% rH im Verlauf des Tropfenradius festzustellen. Weiter zeigt sich, dass bei einer relativen Luftfeuchte von 60% der Verlauf des Kontaktwinkels ebenso wie der Verlauf des Tropfenradius der 190 nm dicke Polymerbürste die Auftragung der Referenzmessung bei 50 s kreuzt. Darüber hinaus nimmt mit sinkender rH die Varianz, aufgezeigt durch die Fehlerbalken, der 190 nm Schichtdicke stark zu (siehe Abbildung 7.8). Diese Beobachtung widerspricht der Annahme, dass die in Abbildung 7.7 festgestellte Diskrepanz der 190 nm Schichtdicke auf die unterschiedlichen Messmethoden zurückzuführen ist. Weiter lässt die höhere Varianz in der Streuung aller Messdaten auf einen stärker werdenden Einfluss dynamischer Quellprozesse schließen, welche das Spreiten des Fluids beeinflussen und sich im Tropfenradius widerspiegeln. Bedingt durch die mit abnehmender Luftfeuchtigkeit verringerte Vorstreckung der Polymerbürste ist ein stärker werdender Beitrag der Quellung der Polymerbürste durch den applizierten Tropfen zu dessen Benetzungsverhalten denkbar. Hierbei würde insbesondere der zeitliche Verlauf der Benetzung der 190 nm Schicht bei 60% rH auf diese Dynamik hindeuten.

In Abbildung 7.9 ist das Benetzungsverhalten (Kontaktwinkel *links* / Tropfenradius *rechts*) eines liegenden Wassertropfens auf PNIPAm Bürsten und dem Referenzsubstrat als Funktion der Zeit bei 30% rH (*oben*), 15% rH (*mitte*) und 3.5% (*unten*) aufgeführt.

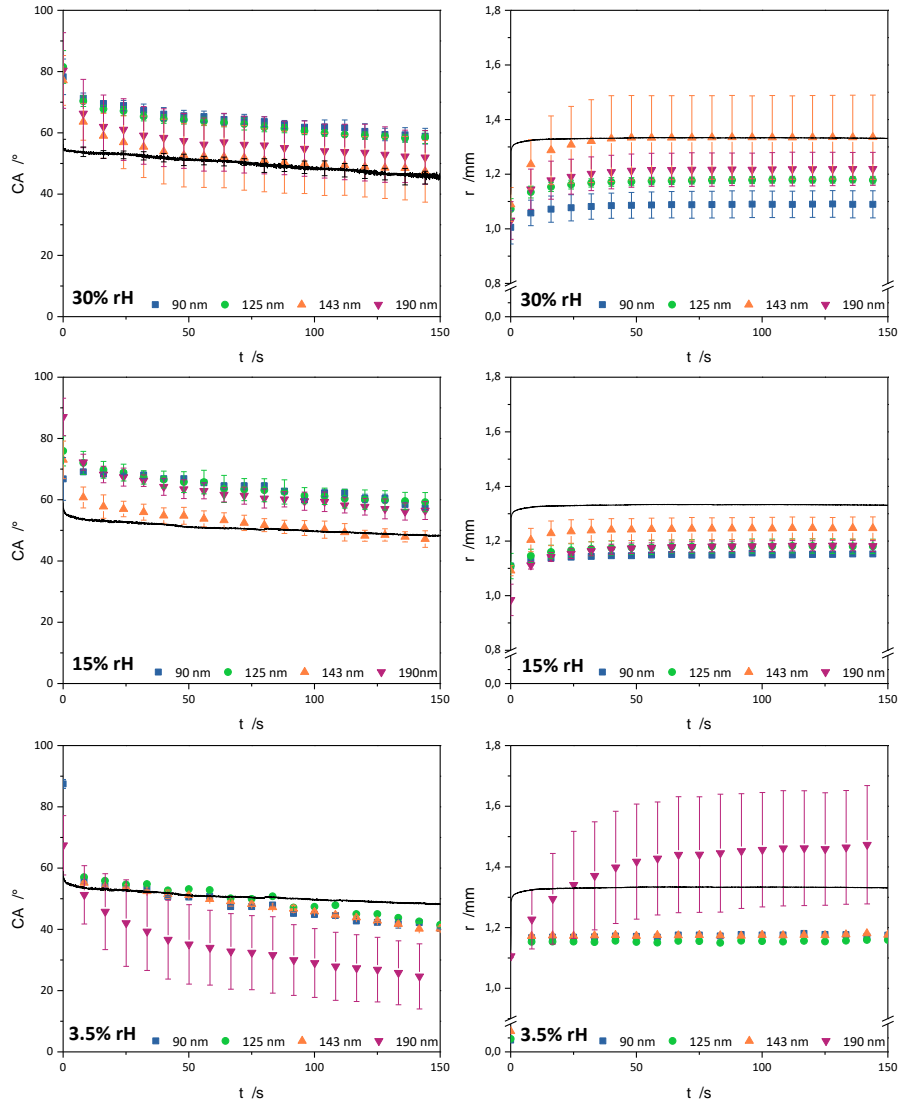


Abbildung 7.9: Graphische Auftragung der Kontaktwinkel *links* und den zugehörigen Radien *rechts* als Funktion der Zeit auf PNIPAm Bürsten unterschiedlicher Schichtdicke (90 nm *blau* | 125 nm *grün* | 143 nm *orange* | 190 nm *purpur*) und dem unbeschichteten Siliziumsubstrat (schwarze Linie) bei konstanter rel. Luftfeuchtigkeit (30% *oben*, 15% *mitte*, 3.5% *unten*).

Der Verlauf des Kontaktwinkels als auch des Tropfenradius aller vermessen Schichtdicken zeigen sowohl bei einer relativen Luftfeuchte von 30% rH als auch bei 15% rH eine geringe Streuung und nähern sich dem Verlauf des Referenzsubstrates an. Weisen dennoch, mit Ausnahme von 143 nm, welche einen zur Referenz nahezu identischen Verlauf zeigt, im Vergleich einen allgemein höheren Kontaktwinkel bei zeitgleich kleinerem Tropfenradius als die Referenzmessungen auf einem unbeschichteten Siliziumwafer auf. Zusätzlich zeigt sich eine zunehmende Varianz, aufgezeigt durch die Fehlerbalken, in den Messdaten. Trotz der Annäherung an den Verlauf des Referenzsubstrates ist unabhängig von der relativen Luftfeuchtigkeit ein langsames Spreiten hin zum konstanten Tropfenradius zu beobachten, dessen degressiver Zerfall nahe kommende Verlauf mit sinkender relativer Luftfeuchte abflacht und zunehmend linear wird. Mit einer relativen Luftfeuchte von 3.5% zeigen die Polymerbürsten 90 nm | 124 nm | 143 nm einen linearen zeitlichen Verlauf des Kontaktwinkels des applizierten Wassertropfens, dessen um 0.2 mm kleinerer Tropfenradius einen identischen Verlauf zur Referenzmessung aufweist, und somit den Verlust des langsameren Spreitprozesses verdeutlicht. Von dieser Beobachtung ausgenommen ist erneut die 190 nm Schicht. Das Benetzungsverhalten des auf der 190 nm dicken Polymerbürste applizierten Wassertropfens zeigt einen signifikant kleineren Kontaktwinkel mit einem zeitgleich größeren Tropfenradius als die Referenz auf, unter Erhalt des langsameren Spreitprozesses. Trotz der sehr hohen Varianz des Messdaten ist ein dem degressiven Zerfall nahe kommende Verlauf, welcher bei 40 s in einen linearen Verlauf übergeht. Auch ist in diesem Fall der konstante Tropfenradius erst bei 40 s erreicht. PELTON¹⁵⁰ beschrieb zusätzlich, dass auch im Falle des definierten hydrophoben Zustands eine PNIPAm Bürste niemals vollständig wasserfrei ist. Demnach würde sich in der 190 nm dicken PNIPAm Bürste signifikant mehr Strukturwasser im Bürsteninneren bei 3.5% rH befinden als in den anderen betrachteten PNIPAm Bürsten und durch eine deutlich stärkere Vorquellung zu dem beobachteten Verhalten führen. Um sich diesem Sachverhalt zu nähern müssten in folgenden Arbeiten gezielte Untersuchungen zum Entnetzungsverhalten von PNIPAm Bürsten durchgeführt werden. Zu diesem Zeitpunkt können keine näheren Aussagen vom Verhalten der 190 nm dicken PNIPAm Bürste getroffen werden.

Folglich dominieren, in Anlehnung an ROWAN *et al.*, bei relativen Luftfeuchten unterhalb von 30% Verdunstungsprozesse gegenüber Quellprozessen und beschreiben das Benetzungsverhalten des applizierten Wassertropfens, welche sich durch den linearen Verlauf des Kontaktwinkels bei konstantem Tropfenradius abbildet.

Es kann zunächst festgehalten werden, dass das Benetzungsverhalten eines liegenden Tropfens auf unterschiedlich dicken PNIPAm Bürsten dem Quellverhalten in feuchter Luft ähnelt und demnach ein Einfluss der Molmasse der Polymerbürste auf die Benetzung nicht eindeutig nachgewiesen werden konnte. Trotz des sinkenden Wasserdampfdiffusionswiderstands mit zunehmender rH bei hydrophilen Polymeren bleibt das Verhältnis der aufgenommenen Wassermenge zum Polymersegment konstant und äußert sich in konstanten Oberflächenenergien trotz variierender Schichtdicken, welche sich in Wasserkontaktwinkeln mit geringer Steuung spiegeln. Hier ist anzumerken, dass dieses konstante Verhältnis von aufgenommenen Wasser zu Polymersegment und der daraus folgenden konstanten Oberflächenenergie ausschließlich im makroskopischen Kontaktwinkel beobachtet wurde. Der mikroskopische Kontaktwinkel kann durch einen Vorläuferfilm oder Imbibitionsprozesse von diesem stark abweichen.¹⁸⁰ Zusätzlich könnte unter Berücksichtigung des SCF-Modells das abweichende Benetzungsverhalten der 190 nm Schicht auf eine topographische Inhomogenität in den Kettenenden mit zunehmendem Abstand zum Substrat begründet liegen.

7.4 Benetzungsverhalten in Abhängigkeit der rel. Luftfeuchte bei konstanter Schichtdicke

Im folgenden Kapitel wird ergänzend zu Kapitel 7.3 der Einfluss variierender relativer Luftfeuchte (80% | 60% | 50% | 30% | 15%) auf die Dreiphasenkontaktlinie und dem zugehörigen Radius eines liegenden Wassertropfens (2.00 μL) auf PNIPAm Bürsten durch Vergleich des Benetzungsverhaltens bei konstanten Molmassen in Abhängigkeit der rel. Luftfeuchte als Funktion der Zeit betrachtet. Aufgrund der unterschiedlichen Messaufbauten und der damit verbundenen Unsicherheit in der Vergleichbarkeit, werden die rel. Luftfeuchten 97% und 3.5% nicht näher betrachtet.

In den Abbildungen 7.10 und 7.11 ist das Benetzungsverhalten (Kontaktwinkel *links* | Tropfenradius *rechts*) eines liegenden Wassertropfens auf PNIPAm Bürsten (*oben* \rightarrow *unten* 190 nm | 143 nm | 125 nm | 90 nm) und dem Referenzsubstrat als Funktion der Zeit aufgeführt. Zur Differenzierung wurden die Messwerte die Referenz als schwarze Linie und die Messwerte der variierenden relativen Luftfeuchten als sich farblich abhebende Punkte dargestellt: in Abb.7.10 80% *blau* | 60% *grün* | 50% *purpur* und in Abb.7.11 30% *türkis* | 15% *purpur*.

Vergleicht man das Benetzungsverhalten des Fluids auf den mit PNIPAm Bürsten unterschiedlicher Molmasse beschichteten Substraten (90 nm | 125 nm | 143 nm) in höheren relativen Luftfeuchten (80% | 60% | 50%) zeigt sich ein von der rel. Luftfeuchte unabhängiges Verhalten. Hierbei fallen die Auftragungen der Kontaktwinkel aufeinander und zeigen im Verlauf des Tropfenradius nur einen marginalen Unterschied durch Variation der Umgebungsfeuchte. Sie weisen im Vergleich einen allgemein höheren Kontaktwinkel bei zeitgleich kleinerem Tropfenradius als die Referenzmessungen auf einem unbeschichteten Siliziumwafer auf und deuten auf einen hydrophoben Charakter der Oberfläche hin (siehe Abbildung 7.10 und Abbildung 7.11). Die zunehmende Steigung des Verlaufs des Kontaktwinkels wie auch die sehr hohe Varianz der Tropfenradien als Funktion der Zeit weisen keinen signifikanten Unterschied im Benetzungsverhalten der vermessenen Schichten bei 30% oder 15% rel. Luftfeuchte auf und zeigen die zunehmende Dominanz der Verdunstungsprozesse. Lediglich die 190 nm Schicht zeigt einen signifikanten Unterschied und weist auf einen Trend zu einem größeren Tropfenradius mit sinkender rel. Luftfeuchtigkeit hin (siehe Abbildung 7.10). Die zunehmende Steigung des Verlaufs

Entsprechend Kapitel 7.3 zeigen die PNIPAm Bürsten unabhängig von der Molmasse und der Umgebungsfeuchte ein nahezu identisches Verhalten mit einer hohen Varianz, aufgezeigt durch die Fehlerbalken, in den Messwerten und verdeutlichen die Dominanz der Verdunstungsprozesse mit sinkender rel. Luftfeuchtigkeit (siehe Abbildung 7.11). Betrachtet man die in Kapitel 6 diskutierte Streckung der Polymerbürste als Funktion der rel. Luftfeuchtigkeit ergibt sich eine prozentuale Zunahme der Bürstenlänge von im Mittel 0.8% zw. 50% und 60% rH und 1.0% zw. 60% und 80% rH für die Polymerbürsten der Schichtdicke 90 nm | 125 nm | 143 nm (entsprechendes für 15% \rightarrow 30%). Demnach scheint ein Unterschied in der Bürstenstreckung von im Mittel 1.8% (50% rH \rightarrow 80% rH) zu gering für eine signifikante Änderung des Benetzungsverhaltens zu sein - mit Ausnahme bei der 190 nm dicken PNIPAm Bürste.

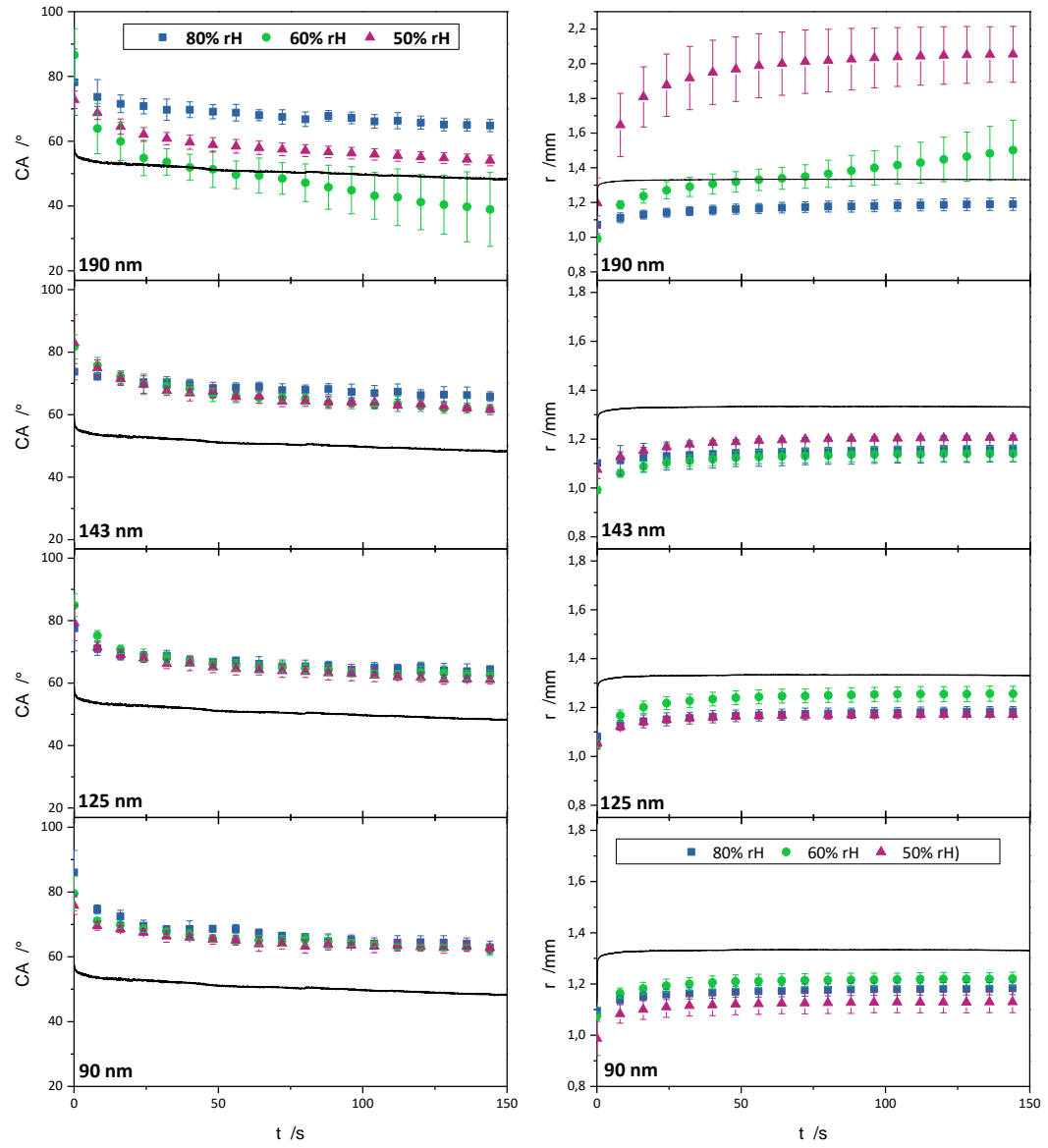


Abbildung 7.10: Vergleich der Kontaktwinkel *links* und den zugehörigen Radien *rechts* als Funktion der Zeit auf PNIPAm Bürsten unterschiedlicher Schichtdicke (*oben* → *unten* 190 nm | 143 nm | 125 nm | 90 nm) unter Variation der relativen Luftfeuchte (80% *blau* | 60% *grün* | 50% *purpur*) und dem unbeschichteten Siliziumsubstrat (schwarze Linie).

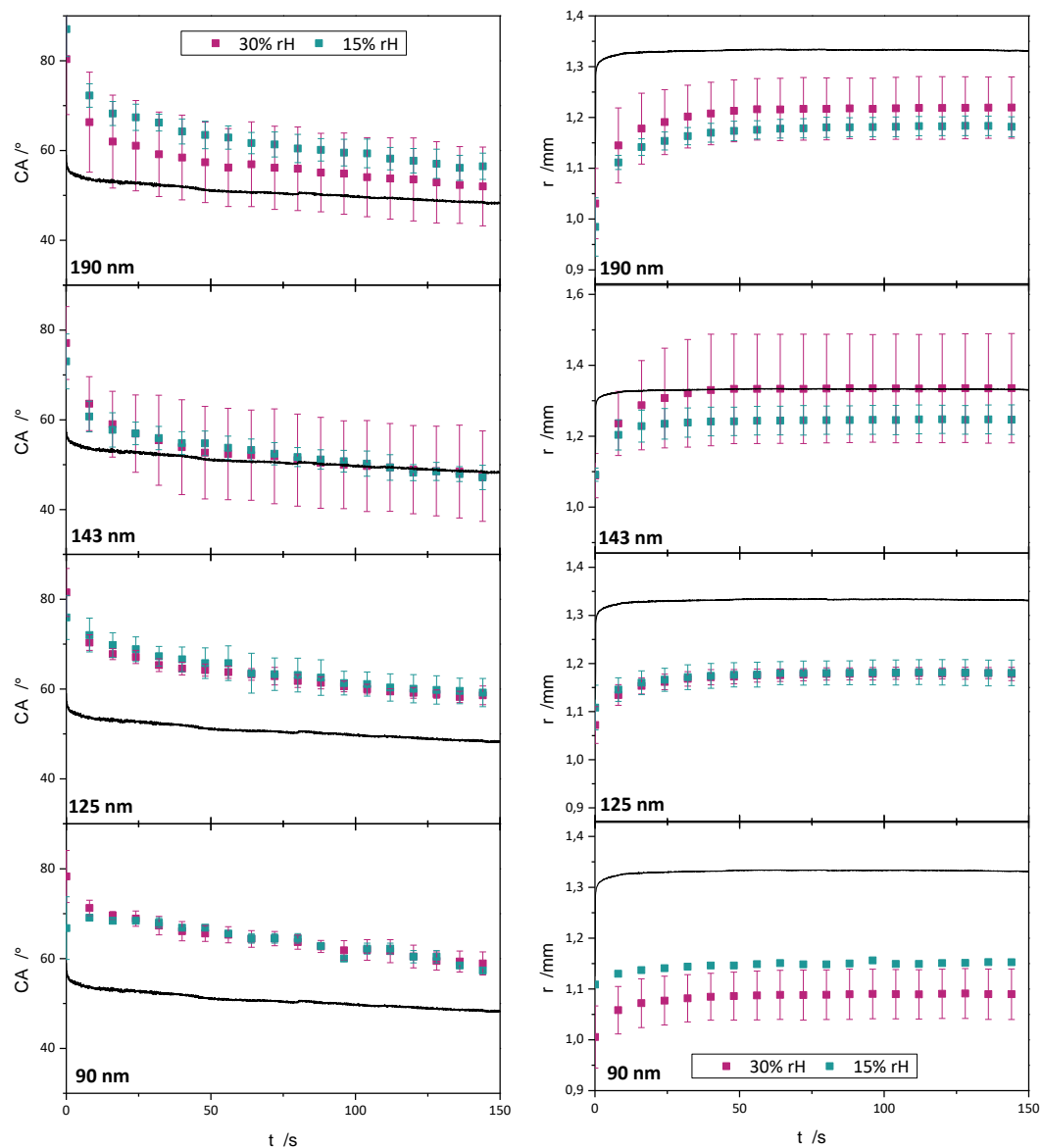


Abbildung 7.11: Vergleich der Kontaktwinkel *links* und den zugehörigen Radien *rechts* als Funktion der Zeit auf PNIPAm Bürsten unterschiedlicher Schichtdicke (*oben* \rightarrow *unten* 190 nm | 143 nm | 125 nm | 90 nm) unter Variation der relativen Luftfeuchte (30% *türkis* | 15% *purpur*) und dem unbeschichteten Siliziumsubstrat (schwarze Linie).

Im Folgenden wird die Benetzung (Kontaktwinkel *links* | Tropfenradius *rechts*) eines auf PNIPAm Bürsten applizierten Wassertropfens im *Gleichgewicht* bei $t = 144\text{ s}$ als Funktion der rel. Luftfeuchtigkeit betrachtet (siehe Abbildung 7.12).

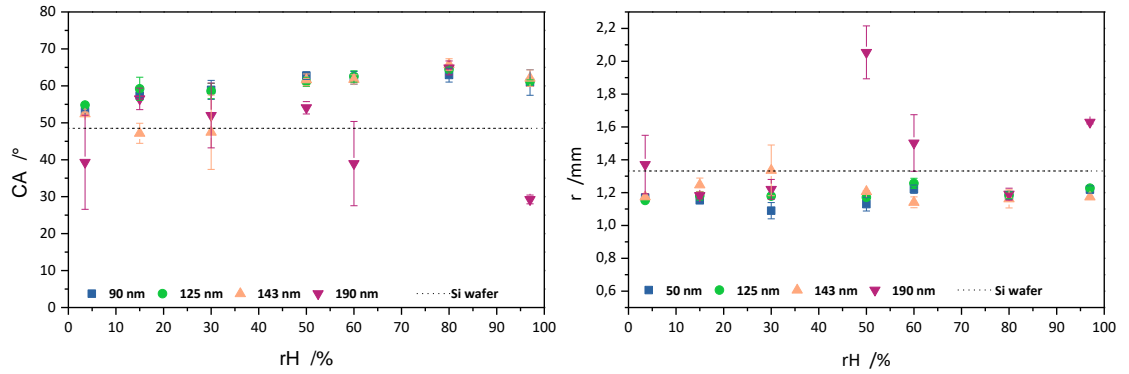


Abbildung 7.12: Vergleich der Kontaktwinkel *links* und den zugehörigen Radien *rechts* als Funktion der Zeit auf PNIPAm Bürsten unterschiedlicher Schichtdicke (190 nm | 143 nm | 125 nm | 90 nm) im *Gleichgewicht* bei $t = 144\text{ s}$ unter Variation der relativen Luftfeuchte und dem unbeschichteten Siliziumsubstrat (schwarze Linie).

Abbildung 7.12 zeigt einen nahezu identischen Verlauf des Kontaktwinkels der Schichten 90 nm | 125 nm mit einer linearen Steigung bis 80% rH und einem Abfall bei 97% rH, während die Tropfenradien keine Variation aufweisen. Hierbei zeigt die Schichtdicke 143 nm ein mit 90 nm | 125 nm vergleichbares Verhalten mit höherer Variation des Kontaktwinkels bei niedrigen rel. Luftfeuchten. Davon ausgenommen ist die 190 nm Schicht, welche, sowohl beim Kontaktwinkel als auch im Tropfenradius, bis 50% rH ein mit den anderen Schichtdicken vergleichbares Verhalten aufweist jedoch mit zunehmender rel. Luftfeuchte stark von diesen abweicht. Unter Berücksichtigung, dass das hier betrachtete *Benetzungsgleichgewicht* sich im von ROWAN *et al.*^{175,176} beschriebenen Verdunstungsregime befindet könnte diese Diskrepanz auf die von GUMEROV und POTEKIN⁶⁰ aufgezeigte inhomogene Verteilung des Lösungsmittels im Polymerfilm mit einer Konzentrationserhöhung an der Polymer-Dampf-Grenzfläche zurückzuführen sein. Demnach ist durch die erhöhte Wasserinkorporation bei den dickeren Schichten, verglichen mit den dünneren Schichten, eine signifikante inhomogene Verteilung des Lösungsmittels im Polymer denkbar, welche zu einer Variation im Verdunstungsverhalten führt und postuliert einen Imbibitionsprozess.

7.5 Ermittlung eines viskosen Benetzungsverhalten nach Tanner

SHIOMOTO *et al.*¹⁸¹ beschrieben eine vergleichbare dynamische Ausdehnung eines auf einer Polyelektrolytbürste applizierten Wassertropfens als ein viskos-dominantes Regime, dem 10 μ s nach Flüssigkeitskontakt ein trägheitsbestimmtes Regime folgt. Diese Ausbreitungskinetik des Tropfenradius $r(t)$ und dessen zirkulare Grenzfläche $A(t)$ wird basierend dem wie folgt beschrieben:

$$r(t) \sim R \left(\frac{\gamma t}{nR} \right)^{\frac{1}{10}} \sim t^{\frac{1}{10}} \quad (7.1)$$

$$A(t) \sim \pi R \left(\frac{\gamma t}{nR} \right)^{\frac{1}{5}} \sim t^{\frac{1}{5}} \quad (7.2)$$

Mit dem Tropfenradius r zur Zeit t , dem ursprünglichen Radius R , der Oberflächenspannung γ und der Viskosität η .

Die Änderung des Exponenten zu „ $\frac{1}{5}$ “ beruht auf den zu berücksichtigten Einfluss der Viskosität des Fluids, der Oberflächenchemie oder dem strukturellen Aufbau des Substrats.¹⁸² Sie erhielten für den Exponenten Werte von 0.11 bis 0.27 und zeigten somit auf, dass in ihrem Fall ein viskoses makroskopisches Benetzungsverhalten vorliegt.

Um dem in dieser Arbeit beobachteten dynamischen, vermutlich durch die Quellung beeinflussten, Prozess näher zu kommen wurde demnach zunächst das Gesetz nach TANNER (siehe Gleichung 7.1) herangezogen, welches die Benetzungskinetik eines Flüssigkeitstropfens beschreibt unter der Annahme eines proportionalen Zusammenhangs zwischen dem Kontaktwinkel θ und der Kapillarzahl Ca , bei Vernachlässigung der Gewichtskraft (siehe Gleichung 7.3).

$$\Theta^3 \propto Ca \quad (7.3)$$

Bereits 1979 beschrieb TANNER¹⁷⁸ die in Abbildung 7.1 zu beobachten Benetzungskinetik eines auf einem horizontalen Substrat aufgetragenen Flüssigkeitstropfens, welcher seine Dysbalance durch Spreiten bis zum Erreichen eines finiten Kontaktwinkels ausgleicht. Die logarithmische Auftragung des Tropfenradius der applizierten Tropfen und Normierung dieser würde,¹⁸³ im Falle der Gültigkeit des TANNER Gesetzes, eine Steigung von 0.1 ergeben. Demnach läge dann eine viskose Benetzung vor, welche den Kapillarkräften entgegenwirkt.

Um zu Klären, ob das beobachtete signifikant langsamere Spreiten eines Wassertropfens auf PNI-PAm Bürsten die Folge der Dysbalance bis zum Erreichen eines finiten Kontaktwinkels ist, wurde auf den bereits in Kapitel xy beschriebenen Datensätze das Gesetz nach TANNER (siehe Gleichung 7.1) angewandt. Hierzu wurden die Tropfenradien zunächst normiert sowie logarithmisch aufgetragen und anschließend die lineare Steigung bestimmt (siehe Abbildung 7.13).

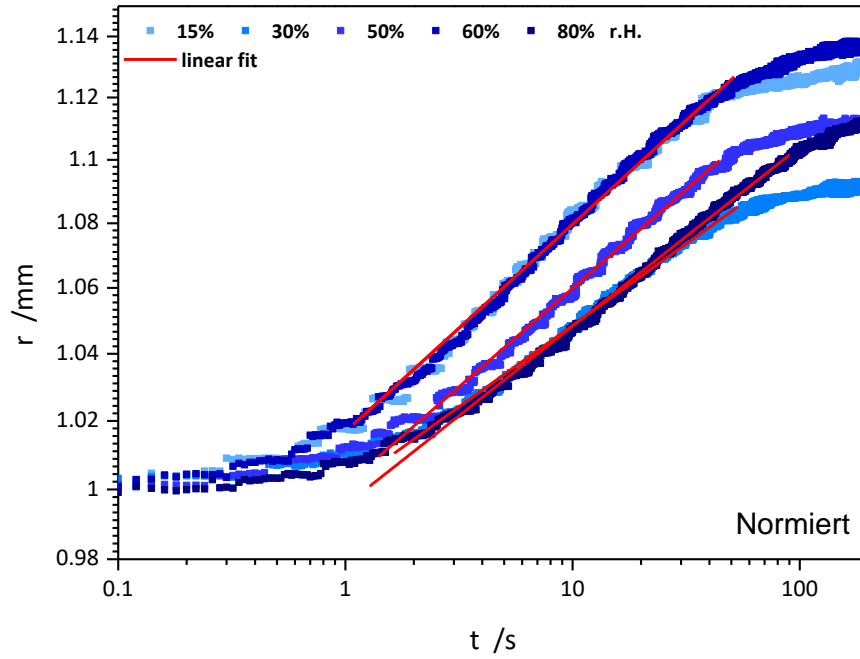


Abbildung 7.13: Graphische Auftragung der normierten Radien als Funktion der Zeit in Abhängigkeit von der relativen Luftfeuchtigkeit am Beispiel einer 143 nm dicken PNIPAm-Bürste.

Die logarithmische Auftragung der normierten Tropfenradien, exemplarisch für eine PNIPAm Bürste (143 nm) in Abbildung 7.13 dargestellt, zeigt ein unerwartetes logistisches Wachstum mit hier Sättigungsgrenzen bei Tropfenradien zwischen 1.14 mm und 1.08 mm und Wendepunkten zwischen 1.06 mm und 1.04 mm. Die im linearen Bereich des logistischen Wachstums bestimmten Steigungen liegen im Mittel bei 0.025 (siehe Tabelle 7.1). Hierbei zeigen die Spreitprozesse bei Luftfeuchten von 15 % | 60 % und 30 % | 80 % einen nahezu identischen Verlauf. Im Bereich von $t = 1$ s ist weiter eine Divergenz der Datensätze zu beobachten, welche auf den Einfluss der relativen Luftfeuchtigkeit verweist und andeutet, dass je nach relativer Luftfeuchtigkeit im Vergleich das Spreiten *früher* einsetzt. Ein eindeutiger Trend bezüglich dem Einfluss der Luftfeuchtigkeit auf das Spreiten ist allerdings nicht zu entnehmen. Ebenso kann aufgrund der sehr geringen Abweichungen der Tropfenradien, zu Beginn der Spreitprozesse wie auch im weiteren Verlauf und in den Sättigungsgrenzen von maximal 0.06 mm, keine weitere quantitative oder qualitative Aussage getroffen werden, da unklar ist, ob die Variation Folge der in Kapitel xy angesprochenem Fehlertoleranzbereich der Auswertung mit dem MATLAB Algorithmus ist.

Tabelle 7.1: Auflistung der in Abbildung 7.13 ermittelten Steigung des Exponenten nach TANNER in Abhängigkeit von der relativen Luftfeuchte.

rH	15 %	30 %	50 %	60 %	80 %
Steigung	0.026	0.020	0.024	0.026	0.022

Im Rahmen des experimentellen Fehlers zeigt die PNIPAm Bürste bei unterschiedlichen Luftfeuchten eine zeitlich ähnliche Dynamik mit geringer Streuung der Steigung des ermittelten Exponenten. Entgegengesetzt der Annahme zeigte sich, dass mit Steigungen von 0.02-0.03 das Gesetz nach TANNER für die Benetzung auf einer PNIPAm Bürste nicht greift und das signifikant langsamere Spreiten nicht allein durch das Erreichen eines Gleichgewichtszustandes beschrieben werden kann.

7.6 Betrachtung des Spreitprozesses mittels mathematischer Modellierung

BRACKE *et al.*¹¹³ leiteten, basierend auf ihren experimentellen Untersuchungen zum dynamischen Kontaktwinkel, einen empirischen Zusammenhang zwischen dem statischen Kontaktwinkel und der Kapillarzahl Ca ab:

$$\cos(\theta_d) = \cos \theta_0 - 2(1 + \cos \theta_0)Ca^{\frac{1}{2}} \quad (7.4)$$

Mit θ_d als dynamischen und θ_0 als statischen Kontaktwinkel.

Die Kapillarzahl stellt dabei ein Maß für das Verhältnis von Viskosität zur Oberflächenspannung an der sich bewegenden Phasengrenze des Fluids auf der Oberfläche dar. Demnach überwiegt bei sehr geringen Kapillarzahlen ($Ca \ll 1$) die Oberflächenspannung und Kapillarität tritt auf. Die Abhängigkeit des dynamischen Kontaktwinkels von der Kontaktliniengeschwindigkeit wird durch die empirische Funktion von KISTLER¹⁸⁴ beschrieben, welche wiederum auf die von HOFFMANN¹⁸⁵ generierten experimentellen Daten basiert. Diese Korrelation zeigt die Abhängigkeit zwischen dem beobachtbaren dynamischen Kontaktwinkel und der Kapillarzahl:

$$\theta_{app} = f_{Hoff}(Ca) = \cos^{-1} \left(1 - 2 \tanh \left[5.16 \left(\frac{Ca}{1 + 1.31Ca^{0.99}} \right) \right] \right) \quad (7.5)$$

Bereits 1985 diskutierte DE GENNES¹⁰⁶ das Modell einer gewöhnlichen Differentialgleichung, dessen gesuchte Funktion die Ableitung nach genau einer Variablen ist, für das Spreitverhalten eines perfekt benetzenden Tropfens. Unter der Annahme, dass die Gravitation vernachlässigbar ist und die makroskopisch beobachtbare Tropfenform einer Kugelkappe entspricht, stellte er eine geometrische Beziehung zwischen dem Basisradius eines Tropfens definiertem Volumens mit dessen Kontaktwinkel auf.

In einer parallelen Doktorarbeit erarbeitete Dr. M. Fricke (MMA /TU Da)¹¹⁸ ein geometrisches Modell für beliebige Kontaktwinkel, basierend auf dem angesprochenen Modell von DE GENNES,¹⁰⁶ welches zur Klärung des Spreitverhaltens auf PNIPAm Bürsten unter Einfluss der Luftfeuchtigkeit beitragen soll. Basierend auf der Annahme, dass der Kontaktwinkel und die zugehörige Kontaktliniengeschwindigkeit einen empirischen Zusammenhang aufweisen leitete er die Differentialgleichung 7.6 mit der empirischen Funktion ψ für die Ausbreitungsdynamik kugelförmiger Tropfen ab:

$$\frac{\eta}{\sigma} \dot{L}(t) = \psi \left(g^{-1} \left(\frac{L(t)}{V(t)^{\frac{1}{3}}} \right) \right), \quad L(t_0) = L_0 \quad (7.6)$$

Mit der Fußlänge des applizierten Tropfens L , dem Tropfenvolumen V , der Funktion g ,¹⁰⁶ der Oberflächenspannung σ und der Viskosität η .

Im Folgenden Kapitel wird der Einfluss der relativen Luftfeuchtigkeit (50-80%) auf die Kapillarzahl anhand unterschiedlich dicker PNIPAm Bürsten (90 nm bis 190 nm) als Funktion des Kontaktwinkels betrachtet. Die Analyse des in Kapitel 7 betrachteten Benetzungsverhaltens eines liegenden Wassertropfens auf PNIPAm Bürsten erfolgt hier mittels des von Dr. Mathis Fricke zur Verfügung gestellten Python-Scripts für Jupyter-Notebook. Zur Berechnung der Kapillarzahl werden folgende physikalische Daten für einen Wassertropfen bei 20 °C herangezogen: Viskosität (ν) $1.0020 \times 10^{-3} \text{ kg m}^{-1} \text{ s}^{-1}$, Dichte (ρ) 998.2 kg m^{-3} , Oberflächenspannung (σ) $72.75 \times 10^{-3} \text{ N m}^{-1}$. Mit einer mittleren Ausbreitungsgeschwindigkeit von $10 \mu\text{m s}^{-1}$ ¹⁸² für das langsame Spreiten eines Wassertropfens auf PNIPAm Bürsten ergeben sich typische Werte für die Kapillarzahl im Mittel von $1.2 \cdot 10^{-7}$. Dementsprechend sind für die folgenden Betrachtungen viskose Kräfte vernachlässigbar, da das Spreiten von Kapillarkräften dominiert wird.

FRICKE konnte zeigen, dass eine empirische Funktion zur Beschreibung des Spreitverhaltens direkt aus der Auftragung der Kapillarzahl als Funktion des Kontaktwinkels, unter Voraussetzung einer sphärischen Tropfenform und bekanntem Volumen, entnommen werden kann, welche am Beispiel einer PNIPAm Bürste (190 nm Schichtdicke; 80% rH) in Abbildung 7.14 wiedergegeben ist.¹¹⁸ Zur Verdeutlichung der Varianz wurden die statistisch erhobenen Messwerte (in diesem Fall drei) entlang eines Substrates nicht gemittelt sondern in Abbildung 7.14 getrennt aufgetragen (*blau, orange, grün*). Für eine genauere mathematische Betrachtung der in Abbildung 7.14 aufgetragenen empirischen Funktion sei auf die Doktorarbeit von Dr. M. Fricke verweisen.¹⁸⁶

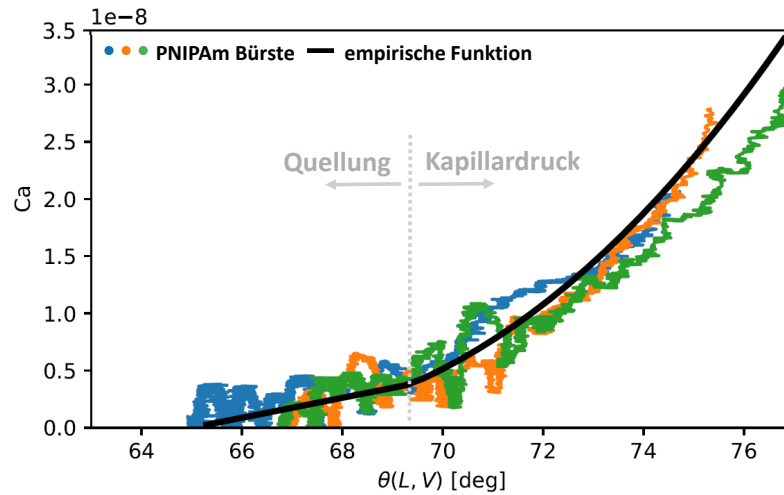


Abbildung 7.14: Graphische Auftragung der experimentell bestimmten Kapillarzahlen der auf einer 190 nm dicken PNIPAm Bürste gemessenen liegenden Wassertropfen (2 µL) als Funktion des Kontaktwinkels (*blau, orange, grün*) bei 80% rH und die empirisch bestimmte Funktion (*schwarze Linie*) - entnommen aus *Fricke et al.*¹¹⁸ und modifiziert mit Genehmigung von Dr. M. Fricke (MMA /TU Da).

Abbildung 7.14 veranschaulicht, dass, trotz eines durch Rauschen bedingten oszillierenden Signals der Messdaten (siehe Abbildung 7.14 *bunt*) bei niedrigen Kapillarzahlen, die empirische Funktion (siehe Abbildung 7.14 *schwarz*) nicht durch einen einzigen Exponenten beschrieben werden kann (Knick in der Auftragung der empirischen Funktion) und verweist auf zusätzlich zum Kapillardruck wirkende Imbibitions-/Quellkräfte hin. Es kann daher angenommen werden, dass die Benetzung bei Applikation des Tropfens auf einer quellbaren Oberfläche zunächst durch den Kapillardruck definiert wird und mit fortschreitendem Spreiten Imbibitions-/Quellkräften dominieren - schematisch in Abbildung 7.15 angedeutet.

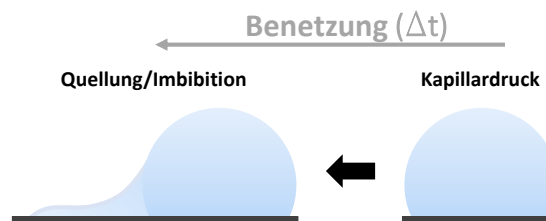


Abbildung 7.15: Schematische Darstellung der nach Abb. 7.14 postuliertem Benetzungsverlauf bei Applikation des Tropfens auf einer quellbaren Oberfläche durch den Kapillardruck und mit fortschreitendem Spreiten Imbibitions-/Quellkräften.

Entsprechend werden in der vorliegenden Arbeit niedrige und höhere Kapillarzahlen getrennt verglichen. Die Auftragung der experimentell bestimmten Kapillarzahlen als Funktion der Kontaktwinkel in Abhängigkeit von der rel. Luftfeuchte (80% | 60% | 50%), sowie eine erste hypothetische Abschätzung der empirischen Funktion ist in Abbildung 7.16 darstellt.

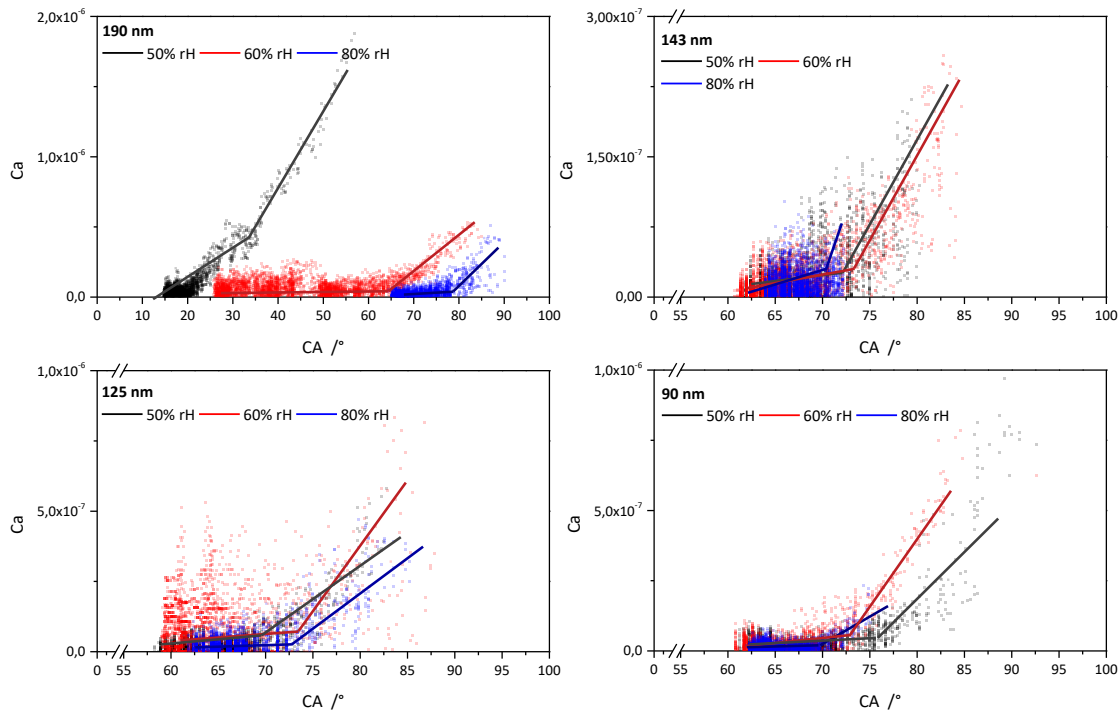


Abbildung 7.16: Graphische Auftragung der experimentell bestimmten Kapillarzahl als Funktion der Kontaktwinkel (*Punkte*) und einer ersten hypothetischen Abschätzung der empirischen Funktion (*Linie*) als Leitfaden für das Auge.

Hierbei zeigen die Substrate der 125 nm, 143 nm und 90 nm Schicht eine hohe Streuung der einzelnen Messpunkte aber keinen signifikanten Unterschied zwischen den Messwerten der rel. Luftfeuchten. Auffällig ist zudem, dass die 190 nm Schicht im Vergleich höhere Kapillarzahlen aufweist, welche eine signifikante Differenz zwischen den einzelnen gemessenen rel. Luftfeuchten aufzeigt. Es lässt sich ein schwacher Trend hin zu höheren Kapillarzahlen mit sinkender relativer Luftfeuchtigkeit im Kapillardruckdominierenden Regime bei den Schichtdicken 190 nm und 125 nm vermuten, während die Schichtdicken 143 nm und 90 nm einen inversen Trend aufweisen. Ob ein mathematischer Zusammenhang der Exponenten der empirischen Funktionen besteht wird derzeit noch untersucht und ist ausstehend. Weiter wurde festgestellt, dass mit sinkender Luftfeuchtigkeit die experimentellen Daten zunehmend von der beschriebenen Beziehung (Gleichung 7.6) der Kapillarzahl als Funktion des Kontaktwinkels, vermutlich durch den stärker werdenden Einfluss von Quellungsphänomenen, abweicht.¹¹⁸

Vergleicht man den Einfluss der relativen Luftfeuchten im Imbibitions-/Quellprozess dominierenden Regime ist unabhängig von der Schichtdicke ein eindeutiger Trend zu niedrigeren Kapillarzahlen mit steigender relativer Luftfeuchtigkeit zu vermuten. Es kann angenommen werden, dass die Kapillarzahl und damit die Geschwindigkeit von der Art der Benetzung bei Erstkontakt und nicht direkt von der Schichtdicke abhängt. Folglich wird die Benetzung durch Faktoren wie dem Winkel,¹⁷⁹ in welchem der Tropfen appliziert wird, dem Druck beim Aufbringen¹⁸⁷ oder die Oberflächeneigenschaften durch die lokale Konformation der Polymerketten (hydrophil oder hydrophob) wie auch deren lokaler Quellgrad⁶⁰ beeinflusst. Weiter ist bei höheren Kapillarzahlen auch eine Deformation des Tropfens während des Spreitzprozesses nicht vollständig auszuschließen.

7.7 Fazit

Basierend auf dem im Kapitel 6 ermittelten Quellverhalten oberflächengebundener PNIPAm Bürsten in Umgebung variierender Luftfeuchtigkeit und unter Lösungsmiteleinfluss wurde in dem vorliegenden Kapitel der Frage nachgegangen, ob die partielle Benetzung von PNIPAm Bürsten ebenfalls ausschließlich von der relativen Luftfeuchtigkeit und nicht von der Molmasse der angebundenen Ketten beeinflusst wird.

Hierzu wurde zunächst das Benetzungsverhalten anhand der Dreiphasenkontaktlinie und dem zugehörigen Radius eines liegenden Tropfens als Funktion der Zeit bei unterschiedlichen rel. Luftfeuchtigkeiten auf unbeschichteten Substraten als Referenz betrachtet und folgend in Relation zum Benetzungsverhalten auf PNIPAm Bürsten gesetzt. Es zeigte sich, dass im Vergleich der zeitliche Verlauf des Dreiphasenkontakts eines liegenden Wassertropfens (2 μ L) auf einem mit einer PNIPAm Bürste beschichteten Substrat ein hochdynamisches Verhalten aufweist, dessen finiter Tropfenradius erst mit 35 s „Verzögerung“ erreicht ist (Si 5 s, PNIPAm 40 s). Dieser signifikant langsamere Spreitprozess auf PNIPAm Bürsten zeigt ebenfalls eine lineare Abnahme mit der Zeit bei konstantem Tropfenradius ($x > \sim 40$ s) mit einem im Vergleich zum unbeschichteten Substrat stärkeren Abfall, welcher auf eine verstärkte Verdampfungsrate hindeutet. Während die Applikation des Wassertropfens auf einen unbehandelten Siliziumwafer einen Startkontaktwinkel nahe dem finiten Kontaktwinkel mit einer schnellen Entwicklung zu diesem aufweist, zeigen PNIPAm Bürsten weiter einen dem degressiven Zerfallen nahekommenden Verlauf mit signifikant höheren Startkontaktwinkeln als dem finiten Kontaktwinkel. Die beobachtete leichte Variation im Verlauf des Kontaktwinkels und des Tropfenradius auf unbeschichteten Substraten in Abhängigkeit von der rel. Luftfeuchte konnte in diesem Zusammenhang auf Verunreinigungen zurückgeführt werden, was über Reinigungsprotokolle gezeigt werden konnte. Ebenso war unter diesen Messbedingungen die von AMIRFAZLI *et al.*¹⁶⁹ beschriebene Abhängigkeit des Kontaktwinkels von der Tropfengröße nicht festzustellen. Demnach kann von einer Konsistenz der Tropfendosierung und Tropfengröße ausgegangen werden.

Es konnte gezeigt werden, dass die Benetzungskinetik eines auf einem Siliziumwafer applizierten Wassertropfens in zwei Regime aufgeteilt werden kann. Der zeitliche Verlauf des Dreiphasenkontakts eines liegenden Wassertropfens auf den unbeschichteten, horizontalen Referenzsubstraten (Siliziumwafer) wird zunächst durch das Bestreben den Gleichgewichtszustand zu erreichen beschrieben, indem der Tropfen seine bei Erstkontakt mit dem Substrat erhaltene Dysbalance durch Spreiten binnen 5 s bis zum finiten Kontaktwinkel ausgleicht. Mit Erreichen eines konstanten Tropfenradius und linearen Abfall des Kontaktwinkels dominieren die von ROWAN^{175,176} beschriebenen Verdunstungsprozesse. Im Vergleich zum unbeschichteten Substrat weist die partielle Benetzung eines Fluidtropfens auf PNIPAm Bürsten durch das signifikant langsamere Spreiten drei Regime auf. PELTON¹⁵⁰ postulierte, dass die momentane Ausrichtung der in PNIPAm befindlichen hydrophoben (Isopropyl-Gruppen, Polymethylen-Rückgrad) bzw. hydrophilen Gruppen (Sauerstoff und Stickstoffreichen Bereiche) die jeweiligen Eigenschaften der Oberfläche bestimmen. Entsprechend wird die Benetzungskinetik des applizierten Tropfens durch die lokale Ausrichtung der funktionellen Gruppen der PNIPAm Bürste, d.h. durch die lokale Oberflächenenergie, bestimmt und definiert das erste Regime. Analog dem unbeschichteten Substrat zeigt der Verlauf des Kontaktwinkels mit Erreichen eines konstanten Tropfenradius eine lineare Abnahme, die dem Verdunstungsprozess im dritten Regime zugeschrieben werden kann. SHIOMOTO *et al.* beschrieb eine vergleichbare dynamische Ausdehnung der dem degressiven Verlauf nahekommenden Abfalls des Kontaktwinkels, nach absetzen des Fluidtropfens vor Einsätzen der Verdampfung auf PNIPAm Bürsten, als ein viskos-dominantes Regime, welchem ein trägheitsbestimmtes Regime folgt, durch das Gesetz nach TANNER. Die logarithmische Auftragung der normierten Tropfenradien des langsamen Spreitprozesses ergaben Steigungen von 0.02-0.03, welche entgegengesetzt der Annahmen weit unter den von TANNER postulierten Steigung von 0.1 liegen. Folglich greift das Gesetz nach TANNER für die partielle Benetzung auf PNIPAm Bürsten nicht und das signifikant langsamere Spreiten kann nicht allein durch das Erreichen eines Gleichgewichtszustandes beschrieben werden. Zur Betrachtung des Spreitprozesses und zur Differenzierung möglicher Effekte wurden zusätzlich mathematische Modellierungen herangezogen. FRICKE konnte durch Auftragung der experimentell bestimmten Kapillarzahl

als Funktion des Kontaktwinkels zeigen, dass die aus dieser Auftragung bestimmbare empirische Funktion nicht durch einen einzigen Exponenten beschrieben werden kann und verweist somit auf zusätzlich zum Kapillardruck wirkende Imbibitions-/Quellkräfte hin. Es kann daher angenommen werden, dass die Benetzung bei Applikation des Tropfens auf einer quellbaren Oberfläche zunächst durch den Kapillardruck definiert wird und mit fortschreitendem Spreiten Imbibitions-/Quellkräften dominieren. Ein mathematischer Zusammenhang der Exponenten der empirischen Funktionen der betrachteten partiellen Benetzung auf PNIPAm Bürsten unterschiedlicher Molmasse konnte zu diesem Zeitpunkt nicht eindeutig nachgewiesen werden und ist Bestandteil weiterführender Forschung. Weiter wurde festgestellt, dass mit sinkender Luftfeuchtigkeit die experimentellen Daten zunehmend von der beschriebenen Beziehung der Kapillarzahl als Funktion des Kontaktwinkels, vermutlich durch den stärker werden Einfluss von Quellungsphänomenen, abweicht. Unter Berücksichtigung des SCF-Modells kann dies durch eine topographische Inhomogenität in den Kettenenden mit zunehmendem Abstand zum Substrat begründet werden. Hierbei würden partiell längere oder kürzere Polymerbereiche bei Applikation eines Fluidtropfens im Vergleich zu lokal unterschiedlichen Quelldynamiken führen. Demnach wird die Benetzung durch Faktoren wie dem Winkel, in welchem der Tropfen appliziert wird, dem Druck beim Aufbringen oder die Oberflächeneigenschaften durch die lokale Konformation der Polymerketten und ihrem lokalen Quellgrad beeinflusst. Somit wird das zweite dem degressiven Zerfall nahekommendem Regime zunächst durch den Kapillardruck und folgend durch Imbibitions-/Quellprozesse definiert.

Betrachtet man weiter die partielle Benetzung als ganzes auf mit PNIPAm Bürsten unterschiedlicher Molmasse beschichteten Substraten, zeigt sich unabhängig von der rel. Luftfeuchte in allen Benetzungsprofilen ein signifikant langsames Spreitverhalten, im Vergleich zum unbeschichteten Referenzsubstrat. Sowohl die bestimmten makroskopischen Kontaktwinkel der Dreiphasenkontaktlinien als auch die zugehörigen Tropfenradien zeigten bei variierender Molmasse und konstanter rH bzw. bei variierender rH und konstanter Molmasse eine zeitlich ähnliche Dynamik mit geringer Streuung. Betrachtet man die in Kapitel 6 diskutierte Streckung der Polymerbürste als Funktion der rel. Luftfeuchtigkeit ergibt sich eine prozentuale Zunahme der Bürstenlänge von im Mittel 1.8% zw. 50% und 80% rH und von 0.6%-1.0% bei einem Anstieg von 10% rH. Demnach scheint ein Unterschied in der Bürstenstreckung von im Mittel 1.8% zu gering für eine signifikante Änderung des Benetzungsverhaltens eines Fluidtropfens zu sein. Davon ausgenommen ist die 190 nm Schicht, welche, sowohl beim Kontaktwinkel als auch im Tropfenradius, zwar ein mit den anderen Schichtdicken vergleichbares Benetzungsverhalten eines liegenden Tropfens aufweist jedoch mit zunehmender rel. Luftfeuchte stark von diesen abweicht. Unter Berücksichtigung des SCF-Modells könnte das abweichende Benetzungsverhalten auf eine topographische Inhomogenität in den Kettenenden mit zunehmendem Abstand zum Substrat begründet liegen. Ebenso ist ein abweichendes Verdunstungsregime denkbar dessen Diskrepanz auf die von GUMEROV und POTEKIN aufgezeigte inhomogene Verteilung des Lösungsmittels im Polymerfilm mit einer Konzentrationserhöhung an der Polymer-Dampf-Grenzfläche zurückzuführen sein könnte. Demnach ist durch die erhöhte Wasserinkorporation bei den dickeren Schichten, verglichen mit den dünneren Schichten, eine signifikante inhomogene Verteilung des Lösungsmittels im Polymer vorhanden, welche zu einer Variation im Verdunstungsverhalten führt und postuliert einen Imbibitionsprozess. Offen ist weiterhin, ob dies ein systemimmanentes Benetzungsverhalten für PNIPAm Bürsten $x > 200$ nm ist. Bei relativen Luftfeuchten unterhalb von 30% dominieren allerdings Verdunstungsprozesse gegenüber Quellprozessen das Benetzungsverhalten des applizierten Wassertropfens, welche sich durch den zunehmend linearen Verlauf des Kontaktwinkels bei konstantem Tropfenradius abbildet. Die Wasserkontaktwinkel mit geringer Streuung belegen eine konstante Oberflächenenergie trotz variierender Schichtdicken und sprechen, trotz des sinkenden Wasserdampfdiffusionswiderstands mit zunehmender rH bei hydrophilen Polymeren, für das in Kapitel 6 ermittelte konstante Verhältnis der aufgenommenen Wassermenge zu Polymersegment. Hier ist anzumerken, dass dieses konstante Verhältnis von aufgenommenen Wasser zu Polymersegment und der daraus folgenden konstanten Oberflächenenergie ausschließlich im makroskopischen Kontaktwinkel beobachtet wurde. Der mikroskopische Kontaktwinkel kann durch einen Vorläuferfilm oder Imbibitionsprozesse von diesem stark abweichen (siehe Abbildung 7.17).

Abbildung 7.17 veranschaulicht schematisch die konstante Oberflächenenergie trotz variierender Schichtdicken aufgrund eines konstanten Verhältnisses von aufgenommenem Wasser zu Polymersegment, welche zu makroskopischen Wasserkontaktwinkeln mit geringer Streuung führt, die ungleich den mikroskopischen Kontaktwinkeln sind. Somit ist ein signifikanter Unterschied im mikroskopischen Kontaktwinkel eines applizierten Fluidtropfens durch Variation der Molmasse der angebundenen Polymerbürste denkbar.

$$\frac{\text{Wassermenge}}{\text{Polymersegment}} = \text{konstant} \approx \theta_{\text{konstant}}$$

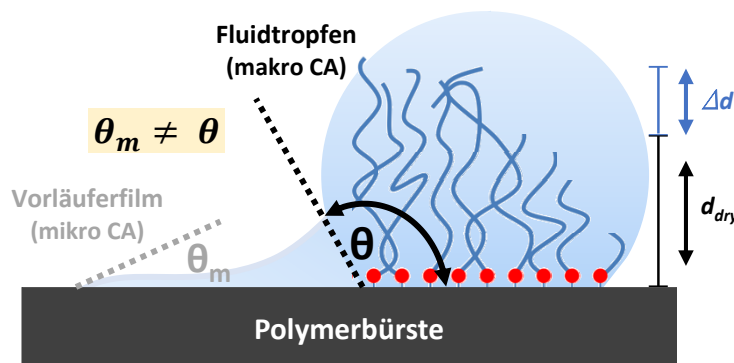


Abbildung 7.17: Schematische Darstellung des konstanten Verhältnisses von aufgenommener Wassermenge zu Polymersegment, welche in makroskopischen Kontaktwinkeln mit geringer Streuung münden, die ungleich dem mikroskopischen Kontaktwinkeln sind.

Schlussfolgernd konnte gezeigt werden, dass die Molmasse nicht entscheidend für das dynamische Benetzungsverhalten eines liegenden Wassertropfens auf PNIPAm Bürsten ist. Weiter konnte das Benetzungsprofil der partiellen Benetzung eines liegenden Wassertropfens auf PNIPAm Bürsten in vier Regime unterteilt werden: (I) Applikation des Fluidtropfens und Erstkontakt mit der Polymerbürste, (II) Kapillardruck, (III) Quell-/Imbibitionsprozesse und (IV) Verdunstung. Folglich stellt die Molmasse keinen geeigneten Parameter, um durch Variation beispielsweise Transport zu modulieren, dar - unter Voraussetzung eines konstanten Verhältnisses zwischen der aufgenommen Wassermenge zu Polymersegment.

7.8 Exkurs: Benetzung im quasi-stationären Zustand

STYLE *et al.*¹⁸⁸ beschrieben die Abhängigkeit des Benetzungsverhaltens von weichen Materialien wie Polymerbürsten von ihrer elastokapillaren Länge, die als freie Oberflächenenergie γ in Relation zum Elastizitätsmodul E definiert ist. Sie zeigten, dass die Morphologie der Oberflächeninstabilität und damit ihre Verformung an der Dreiphasenkontaktlinie, empfindlich von der relativen Schichtdicke und der elastokapillaren Länge abhängt, welche durch Interaktion mit dem Fluid modifiziert wird. Folglich bedingen der Kapillardruck und Imbibitions-/Quellprozesse den, im Rahmen dieser Arbeit unter anderem als signifikant langsames Spreitverhalten des applizierten Tropfens beobachtbaren, dynamischen Benetzungsprozess. Durch Minimierung des auf das System wirkenden Kapillardrucks sollte es demnach möglich sein, einen Zugang zu den herrschenden Imbibitions- und Quellkräften im Polymer zu erhalten. Ebenso kann über das Kräftegleichgewicht die Kontaktliniengeometrie bestimmt werden.

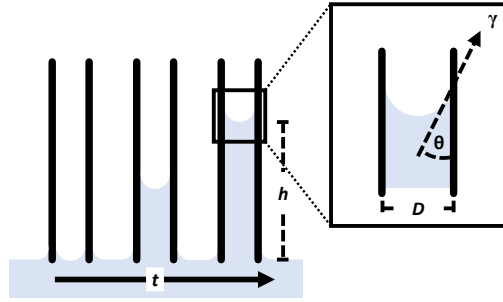


Abbildung 7.18: Schematische Darstellung des Kapillaraufstiegs mit der Zeit t bis zur maximalen Steighöhe h , sowie die Bestimmung des Kontaktwinkels θ im kapillaren Hohlkörper definierten Durchmessers D - in Anlehnung an MARTIN und VOGLER.¹⁸⁹

In diesem Zusammenhang zeigten MARTIN und VOGLER¹⁸⁹ auf, dass durch Betrachtung der Kapillarkräfte und dem zugehörigen Auftrieb eine indirekte Abschätzung der Kontaktwinkel in einem kapillaren Hohlkörper möglich ist (siehe Abbildung 7.18). Infolgedessen stellt die Betrachtung des Kontaktwinkels innerhalb einer Kapillare eine Alternative zur Bestimmung des Kontaktwinkels dar.¹⁹⁰ Hierbei weist die Kapillarkraft (f_{\max}) mit Erreichen der finiten Aufstiegshöhe des Fluids (h) einen Maximalwert auf, welcher als Produkt des hydrostatischen Drucks der Flüssigkeitssäule und der Kapillarquerschnittsfläche unter Einbezug der Erdbeschleunigung beschrieben werden kann:

$$f_{\max} = pgh \cdot \frac{\pi}{4} D^2 \quad (7.7)$$

Kapillarkraft f_{\max} , Aufstiegshöhe h , hydrostatischer Druck p , Kapillardurchmesser D , Erdanziehungskraft g .

Die finite Aufstiegshöhe des Fluids stellt den Gleichgewichtszustand des hydrostatischen Drucks und den durch Wechselwirkungen an der Kontaktlinie definierten Kapillarkräfte dar.¹⁹¹

$$h = \frac{4\gamma}{pgD} \cos \theta \quad (7.8)$$

Somit ergibt sich für die Bestimmung des Kontaktwinkels:¹⁹²

$$\theta = \arccos \left(\frac{pg h D}{4\gamma} \right) \quad (7.9)$$

Ferner wiesen SON *et al.*¹⁹³ in ihren Studien zum Kapillaranstieg in polygonalen Röhren darauf hin, dass die Kapillarströmung in Ecken nicht-zylindrischer Hohlkörpern für eine realistische Betrachtung

des dynamischen Flüssigkeitsverhaltens und seiner Verteilung in der Kapillare berücksichtigt werden müssen und simulierten den Einfluss der Eckbogenmenisken.

Diese Überlegungen vorausgesetzt, wurde in ersten konzeptionellen Arbeiten Messungen zum Benetzungsverhalten Polymer beschichteter Glaskapillaren durchgeführt. Hierbei wurde der Kapillarkraft, wie weiter unten ausgeführt, eine Zentrifugalkraft entgegen gesetzt und der Kapillaranstieg des Fluids in der Kapillare unter verschiedenen Zentrifugalkräften gemessen. Da die Bestimmung des Kontaktwinkels in einer Kapillare aus dem Kapillarquerschnitt erfolgt (siehe Abbildung 7.18), wurde der kapillare Kontaktwinkel anhand von Flachkapillaren (siehe Abbildung 7.19) unter Ausschluss einer Betrachtung der Eckbogenmenisken untersucht.

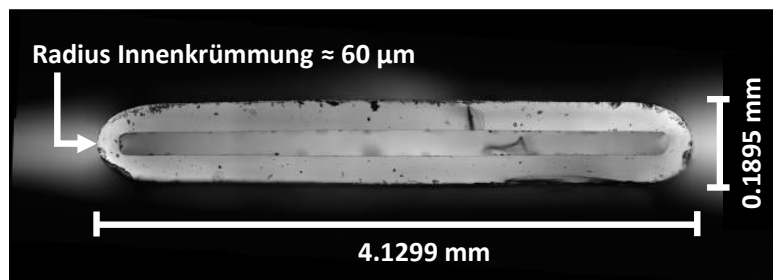


Abbildung 7.19: Mikroskopische Aufnahme der verwendeten Flachkapillaren; Aufnahme von Dr. T. Meckel.

Hierzu wurde zunächst der Kontaktwinkel eines liegenden Wassertropfens auf mit APTES und PNIPAm modifizierten Flachkapillaren sowie auf Referenzkapillaren mit unterschiedlichen Reinigungs- und Äquilibrationsverfahren (siehe Abbildung 7.20) mit dem sich bildenden Kontaktwinkel innerhalb der Kapillare bei gleicher Oberflächenmodifikation verglichen (siehe Tabelle 7.2). Raman Messungen (durchgeführt von A. Bell - AK Stark /TU Da) verifizierten die erfolgreiche Anbindung von PNIPAm Bürsten innerhalb der Kapillare. Die Bestimmung der Schichtdicke erfolgte mittels Ellipsometrie an vergleichbaren Silizium Referenzsubstraten. Die mittlere Molmasse des freien Polymers wurde mittels GPC bestimmt.



Abbildung 7.20: Photographie des optisch ermittelten makroskopischen Kontaktwinkels eines 2 μL Wassertropfens auf modifizierten Flachglaskapillaren und Referenzkapillaren.

Tabelle 7.2: Vergleich der zu Abbildung 7.20 gehörigen ermittelten Kontaktwinkel innerhalb des kapillaren Hohlkörpers und des liegenden Tropfens gleicher Oberflächenmodifikation.

Kontaktwinkel	Plasma	Oberflächenmodifikation			
		Plasma +Ethanol	Ethanol (Soxhlet)	APTES	PNIPAm
Tropfen	< 5°	22.6° \pm 1.7°	30.5° \pm 1.4°	78.3° \pm 4.0°	14.7° \pm 0.4°
Kapillare	/	26.1° \pm 0.9°	35.9° \pm 3.0°	60.7° \pm 2.1°	15.2° \pm 0.4°

Dabei wiesen die Kontaktwinkel der Ethanol äquilibrierten, Soxhlet behandelten und PNIPAm beschichteten Substrate eine Übereinstimmung auf. Aufgrund der vollständigen Benetzung konnte der Kontaktwinkel des liegenden Tropfens der plasmabehandelten Referenzsubstrate nicht bestimmt werden. Die Abweichung der APTES beschichteten Kapillaren zwischen dem innerhalb der Kapillare bestimmten Kontaktwinkel und dem Kontaktwinkel eines liegenden Tropfens sind auf die unterschiedliche Konformationen¹⁹⁴ (siehe Abbildung 7.21) des bifunktionalen Moleküls bei Anbindung innerhalb und außerhalb an das Substrat zurückzuführen: Die Kontaktwinkel liegen allerdings trotz der hohen Abweichung in dem von SMITH und CHEN¹⁹⁵ publizierten Bereich (51° bis 93°).

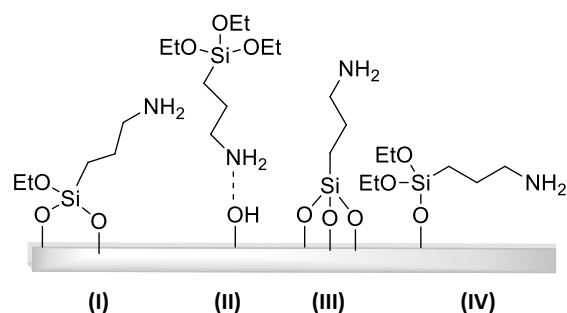


Abbildung 7.21: Schematische Darstellung der unterschiedlichen Anbindungs-konformationen des bifunktionalen APTES an einer Oberfläche.

Weiter demonstrierten GARCIA-CORDERO *et al.*¹⁹⁶ in ihren Arbeiten den Zusammenhang zwischen Kapillarkräften und den auf ein System wirkenden Zentrifugalkräften. Sie zeigten auf, dass durch Regulation der Drehzahl die Zentrifugalkräfte die Kapillarkräfte überwiegen können. Infolgedessen ist es möglich, durch Zentrifugalkräfte die wirkenden Kapillarkräfte auszugleichen und einen quasi-stationären Zustand zu erreichen. RIOS-LOPEZ *et al.*¹⁹⁷ beschrieben in ihren Studien zudem die Tropfendeformation unter zur Hilfenahme von Zentrifugalkraft in Kombination mit der Neigung der Oberfläche. Dies lässt ebenso auf eine Deformation des Meniskusspiegels in Abhängigkeit von der Zentrifugalkraft innerhalb einer Kapillare schließen. Gleichermäßen untersuchten KAZEMZADEH¹⁹⁸ und ZENG¹⁹⁹ unter Einbezug numerischer Modelle den Einfluss von Breite, Höhe und des Kontaktwinkels hydrophil beschichteter Kapillaren mittels Zentrifugalkraft.

In einer parallelen Doktorarbeit (N. Postulka - AK Biesalski /TU Da) wurde eine Methode entwickelt, mit der die Imbibition von Flüssigkeiten unter quasi-stationären Bedingung innerhalb einer Kapillare beobachtet werden kann. In Zusammenarbeit mit N. Postulka wurde diese Methode als Versuchsstand realisiert und zur Betrachtung des geschwindigkeitsabhängigen dynamischen Kontaktwinkels^{200, 201} in einer horizontalen Kapillare mittels Rotation verwendet (siehe Abbildung 7.22). Für nähere Betrachtungen sei auf die Doktorarbeit von N. Postulka verwiesen.

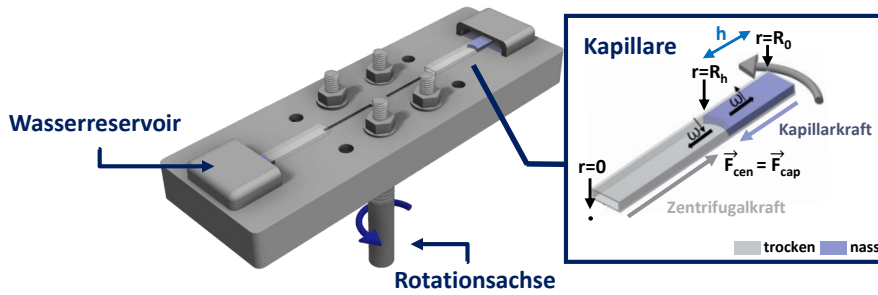


Abbildung 7.22: Schematische Darstellung des rotierenden Trägers und der verwendeten Flachkapillare
- 3D Darstellung von N. Postulka.

Hierzu wurden die Meniskusform/-position und Kapillaranstiegshöhe von Wasser in, mit PNIPAm unterschiedlicher Schichtdicke beschichtete, Flachkapillaren ($0.2\text{ mm} \times 4\text{ mm}$) in Abhängigkeit von der Rotationsgeschwindigkeit betrachtet. Zum Vergleich wurden ebenso nicht-quellende Substrate herangezogen. Die von N. Postulka durchgeführten Rotationsmessungen erfolgten in beidseitig offenen Kapillaren unter Verwendung eines unendlichen Wasserreservoirs im Normklima (50% relative Luftfeuchte, 23°C). Die Meniskusform/-position und Kapillaranstiegshöhe wurden mit Stillstand der fortschreitenden Front, d.h. mit Erreichen des Kräftegleichgewichts zwischen Kapillar- und Zentrifugalkraft, bestimmt.¹⁷²

Da davon ausgegangen wird, dass durch Änderung der Gravitation keine Änderung des mikroskopisch bestimmaren Kontaktwinkels eintritt, wurde darüber hinaus die optisch beobachtete Meniskusform, welche den makroskopischen Kontaktwinkel beeinflusst, der unterschiedlichen Oberflächenmodifikationen bei 1 g und 191 g mit den unabhängigen Simulationen *Surface Evolver* (durchgeführt von Dr. M. Hartmann) und *Free Surface Model simulated by Arbitrary Lagrangian Eulerian Method* (FS-ALE; durchgeführt von Dr. D.M. Gründing) validiert (siehe Abbildung 7.23). Zum Erreichen von 191 g wurden für dieses Experiment einseitig verschlossene Flachkapillaren verwendet. Hierbei zeigte sich ein Abflachen der Meniskusform mit zunehmender Beschleunigung. Beide Simulationsarten zeigten gute Übereinstimmungen mit den beobachteten Meniskusformen sowohl bei 1 g als auch bei 191 g (siehe Abbildung 7.23*rechts*), mit Ausnahme der niedrigen Kontaktwinkeln der PNIPAm Beschichtung (siehe Abbildung 7.23*links*).¹⁷²

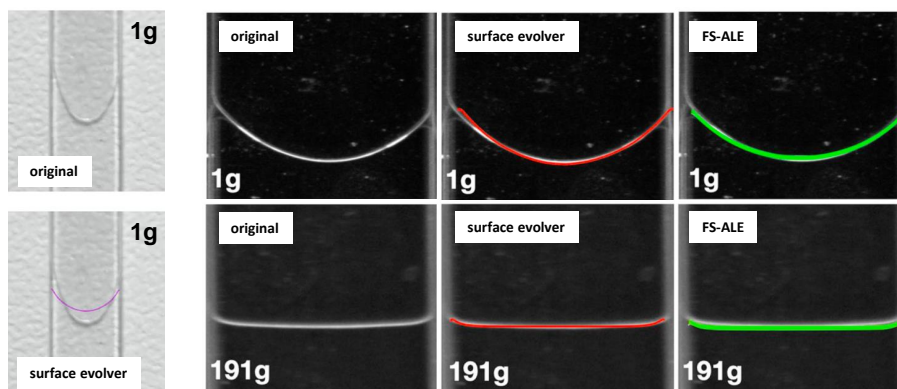


Abbildung 7.23: Fotografische Aufnahme der Miniskusform von Wasser in Glaskapillaren *rechts* bei 1 g und 191 g einer mit Plasma+Ethanol gereinigten Flachkapillare und die zugehörige Simulation der Kontaktlinie mit Surface Evolver (*rot*) und FS-ALE (*grün*), sowie *links* die Darstellung der Diskrepanz der mit PNIPAm beschichteten Flachkapillare und der zugehörigen Simulation bei 1 g - entnommen aus FICKEL *et al.*¹⁷²

Im Folgenden wurde der Abstand des aufsteigenden Fluids innerhalb der beschichteten Flachkapillaren in Abhängigkeit von der Rotationsfrequenz betrachtet (siehe Abbildung 7.24 und 7.25). Durch Erhalt eines konstanten Durchmessers der verwendeten Flachkapillaren kann der geometrische Einfluss auf die Steighöhe ausgeschlossen und somit von einem konstanten Kapillardruck ausgegangen werden. Folglich ist eine Variation in der Steighöhe eindeutig auf den Einfluss der Beschichtung - im Falle der PNIPAm Bürsten zusätzlich auf die molare Masse - in der Kapillare zurückzuführen.

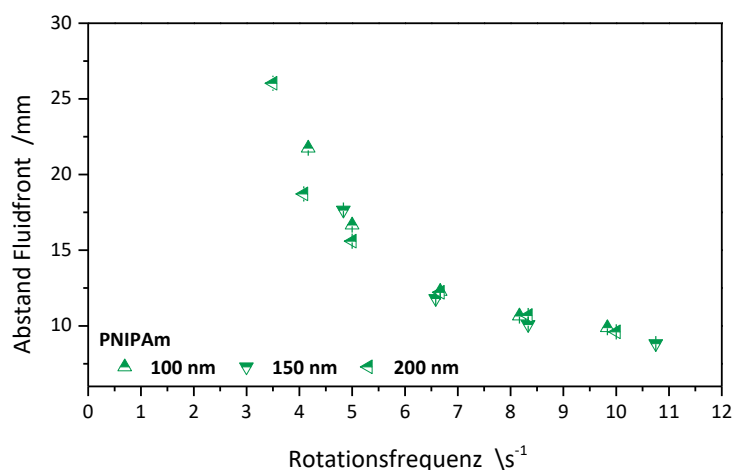


Abbildung 7.24: Vergleich der Auftragung der Kapillaraszension von Wasser als Funktion der Rotationsfrequenz von mit PNIPAm Bürsten unterschiedlicher Schichtdicke beschichteten Flachkapillaren.

Abbildung 7.24 zeigt eine nahezu identische Steighöhe der Fluidfront mit geringer Streuung unabhängig von der Molmasse und korreliert mit dem bereits in Kapitel 6 diskutierten konstanten Verhältnis der realtiven Menge an aufgenommenen Wasser zum Polymersegment und der daraus resultierenden konstanten Oberflächenenergie. Demnach wird die Kapillaraszension nicht von der Molmasse der PNIPAm Bürste beeinflusst, sondern ausschließlich durch die Wechselwirkung zwischen der Oberflächenspannung des Fluids und der Grenzflächenspannung zwischen dem Fluid und der beschichteten Kapillare hervorgerufen. Entsprechend konnte im quasi-stationären Zustand, unter diesen Messbedingungen, kein signifikanter Einfluss der Molmasse auf die Kapillaraszension von PNIPAm Bürsten beschichtete Flachkapillaren ermittelt werden. Weiter wurde das Benetzungsverhalten von PNIPAm Bürsten im quasi-stationären Zustand zu den anderen Beschichtungen in Relation gesetzt (siehe Abbildung 7.25).

Abbildung 7.25 zeigt einen dem exponentiellen Zerfallen zweiter Ordnung nahekommenden Verlauf aller Oberflächenmodifikationen mit zunehmender Rotationsfrequenz. Zusätzlich ist bei hohen Rotationsfrequenzen eine Angleichung im Verhalten von hydrophilen und hydrophoben nicht-quellenden Substraten zu beobachten.

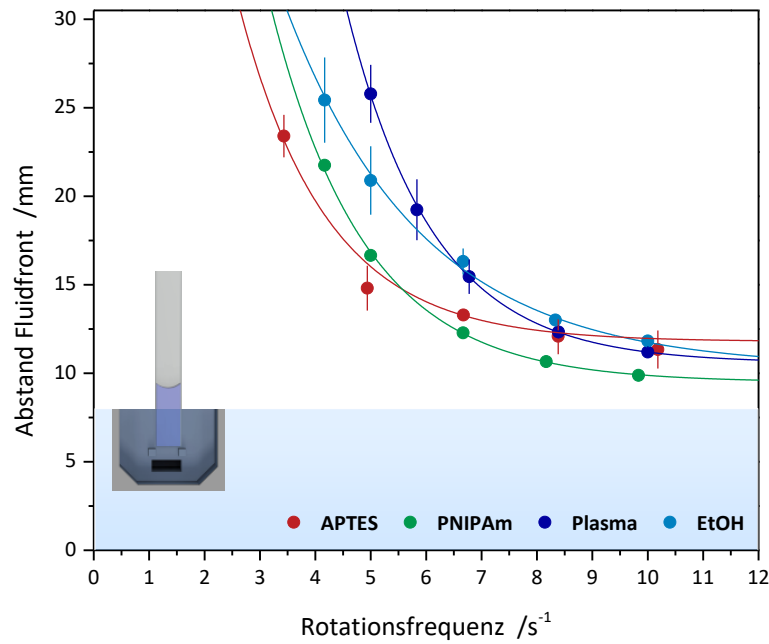


Abbildung 7.25: Vergleich der graphischen Auftragung des bestimmten Abstands, der Fluidfront zum Flüssigkeitsreservoir als Funktion der Rotationsfrequenz von mit APTES und PNIPAm modifizierten Flachkapillaren sowie unterschiedliche Referenzkapillaren.

Entsprechend den Erwartungen, um ein Gleichgewicht zwischen Kapillar- und Zentrifugalkraft zu erzeugen, zeigte sich, dass die anzulegende Rotationsfrequenz mit zunehmender Hydrophilie nicht-quehlender Substrate steigt. Hierbei markierten plasmabehandelte ($CA < 5^\circ$) und APTES ($CA 78.3^\circ$) beschichtete Substrate das obere und untere Limit der Kapillarkräfte. Ausgehend von den gemessenen Kontaktwinkeln wäre demnach eine Rotationsfrequenz für PNIPAm Bürsten (15°) höher als Ethanol (22°) äquilibrierte und zugleich niedriger als Plasma ($CA < 5^\circ$) behandelte Oberflächen zu erwarten. Entgegengesetzt dieser Annahme veranschaulicht die Auftragung der Fluidfront als Funktion der Rotationsfrequenz (siehe Abbildung 7.25), dass die in PNIPAm Bürsten beschichteten Kapillaren wirkenden Kapillarkräfte im Vergleich weitaus geringer sind als erwartet. Dies lässt auf den signifikanten Einfluss von zu diesem Zeitpunkt noch nicht näher definierter Kräfte, wie beispielsweise Quellkräfte und Imbibitionsprozesse, auf das Benetzungsverhalten von PNIPAm Bürsten schließen.

Des Weiteren spricht das molmassenunabhängige konstante Verhältnis von aufgenommenem Wasser zu Polymersegment von PNIPAm Bürsten für eine konstante Oberflächenenergie und sollte in Wasserkontaktwinkeln mit geringer Streuung münden. Die Vergleichbarkeit der makroskopischen Kontaktwinkel innerhalb des kapillaren Hohlkörpers und dem des liegenden Tropfens wurde bereits in Tabelle 7.2 veranschaulicht. Daher wird im Folgenden der apparente makroskopische Kontaktwinkel innerhalb der Kapillare als Funktion der Beschleunigung betrachtet (siehe Abbildung 7.26). Abbildung 7.26 veranschaulicht den Verlauf des apparenten makroskopischen Kontaktwinkels der hydrophilen und hydrophoben Beschichtungen in Abhängigkeit von der Beschleunigung.

Es zeigt sich im Falle der mit PNIPAm beschichteten Kapillaren ein nahezu identischer Verlauf des Kontaktwinkels mit geringer Streuung (siehe Abbildung 7.26 *oben*) und korreliert mit der Annahme vergleichbarer Wasserkontaktwinkeln bei vergleichbaren Oberflächenenergien. Die Betrachtung des apparenten makroskopischen Kontaktwinkels als Maß für die Meniskusform zeigt mit zunehmender Beschleunigung eine asymptotische Näherung der Kontaktwinkel aller Beschichtungen bei im Mittel $\sim 42^\circ$ ²⁰² (siehe Abbildung 7.26 *unten*). Da hier der apparente, optisch greifbare Kontaktwinkel von dem Meniskus bestimmt wird (siehe Abbildung 7.18), ist der asymptotische Verlauf das Resultat der

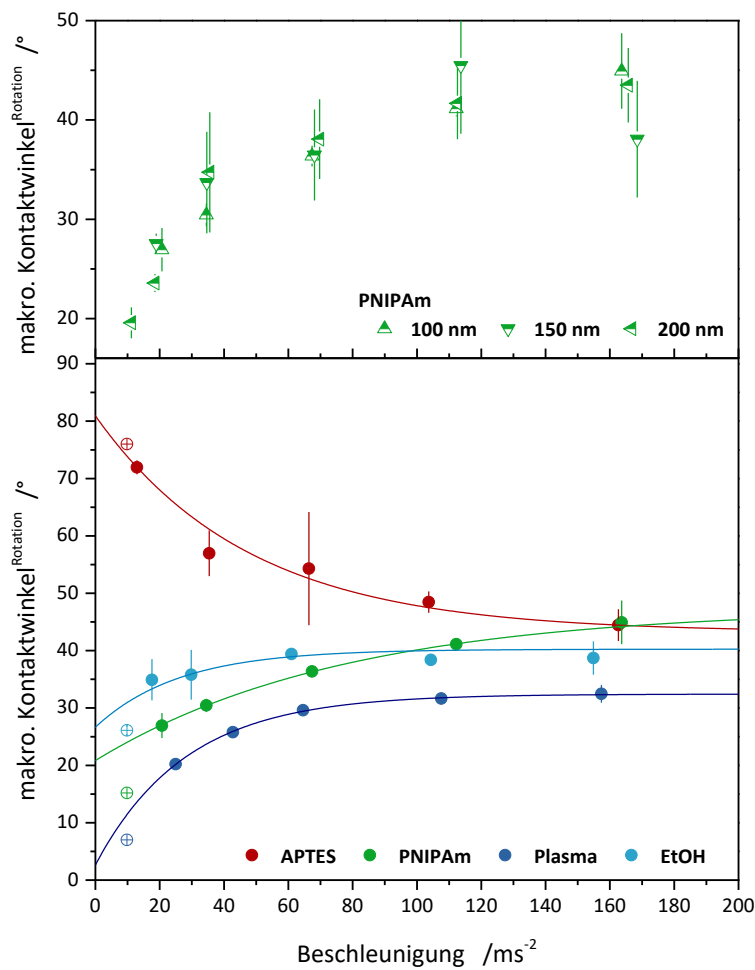


Abbildung 7.26: Vergleich der graphischen Auftragung der bestimmten apparenten makroskopischen Kontaktwinkel als Funktion der Beschleunigung *oben* von mit PNIPAm Bürsten unterschiedlicher Schichtdicke beschichteten Flachkapillaren und *unten* mit APTES und PNIPAm modifizierten Flachkapillaren sowie unterschiedliche Referenzkapillaren (gefüllte Punkte) - und bei 1 g bestimmten Kontaktwinkel (ungefüllte Punkt).

in Abbildung 7.23 beschriebenen Abflachung der Meniskusform bei zunehmender Beschleunigung.

Schlussfolgernd kann festgehalten werden, dass, aufgrund des konstanten Verhältnisses der realativen Menge an aufgenommenen Wasser zum Polymersegment und der daraus resultierenden konstanten Oberflächenenergie, kein signifikanter Einfluss der Molmasse von PNIPAm Bürsten auf die Kapillaraszension oder dem apparenten makroskopischen Kontaktwinkel als Maß für die Meniskusform beobachtet werden konnte. Allerdings zeigte der Vergleich mit nicht-quellenden Beschichtungen das stark abweichende Verhalten von quellenden PNIPAm Bürsten und verweist durch die kleineren Kapillarkräfte eindeutig auf das Vorhandensein von Quell-/Imbibitionsprozesse hin. Folglich konnte durch Nutzung der Zentrifugalkraft eine Methode zur Erzeugung eines quasi-stationären Zustandes und somit die Möglichkeit der Betrachtung der Imbibitions-/Quellprozesse eingesetzt werden. Basierend auf dieser Methode wäre die Betrachtung der zeitabhängigen Dynamik von Quellprozessen wie auch die Bestimmung der Benetzungsdynamik von Vorläuferfilmen Bestandteil weiterer Forschung.

8 Imbibition

Wie in Kapitel 7 bereits erwähnt war mit fortschreitender Zeit auf mit PNIPAm Bürsten beschichteten Substraten ein sich farblich abhebender Radius um den applizierten Tropfen ($2\text{ }\mu\text{L}$) zu beobachten, welcher exemplarisch in Abbildung 8.1 dargestellt ist. Da die Fotoaufnahme die zu beobachtenden Interferenzfarben nicht exakt wiedergegeben hat (*links*), wurden zur Verdeutlichung im Anschluss die Farben mittels Filter hervorgehoben (*rechts*).

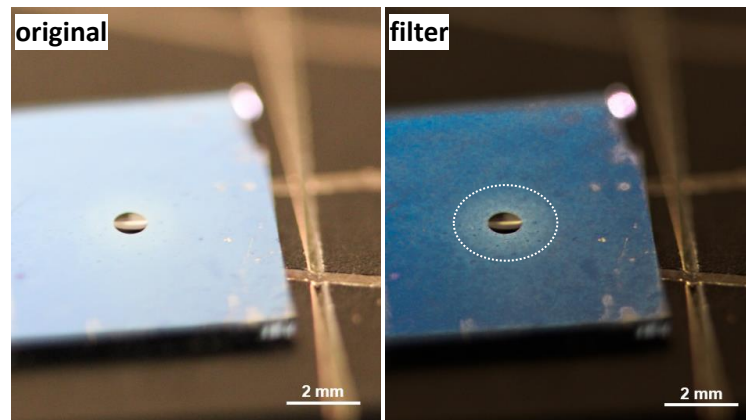


Abbildung 8.1: Fotografische Abnahme der farblichen Schichtdickenänderung jenseits der Dreiphasenkontaktlinie auf einem mit PNIPAm-Bürsten (100 nm) beschichteten Siliziumwafer nach Applikation eines Wassertropfens ($2\text{ }\mu\text{L}$).

Bereits in den 1970er Jahren wurde die Existenz eines Vorläuferfilms auf anorganischen Substraten unter anderem von RADIGAN und GHIRADELLA bewiesen.²⁰³ Ihnen gelang erstmals der Nachweis eines Vorläuferfilms bei der elektronenmikroskopischen Aufnahme eines abgekühlten Glastropfens (siehe Abbildung 8.2 *links*). Durch Untersuchungen zum Anstieg der Leitfähigkeit vor Kontakt der Elektrode mit dem sichtbaren Meniskus von Salzsäure auf einer Glasplatte zeigten sie weiter, dass ein Vorläuferfilm auch bei niedrigviskosen Fluiden aufzufinden ist.^{102, 204–206} Aufgrund der Schwierigkeit die Benetzungsdynamik auf einer gleichmäßig gepfropften Polymerbürsten Oberfläche im Nano- und Mikrometer Bereich vor der Kontaktlinie zu beobachten, ist hingegen das Vorhandensein eines Vorläuferfilms, ungeachtet einer Quellung, bei partieller Benetzung polymerer Filme umstritten. ADAMSON *et al.*¹⁰² postulierten unter anderem, dass auch im Falle einer partiellen Benetzung bedingt durch ihren hohen Dampfdruck es bei volatilen Flüssigkeiten zu einer Filmbildung um die Dreiphasenkontaktlinie des Tropfens aufgrund von Kondensation kommen muss; während LYKLEMA²⁰⁷ und DE GENNES *et al.*²⁰⁸ die Existenz eines Vorläuferfilms abstreiten (siehe Abbildung 8.2 *rechts*).

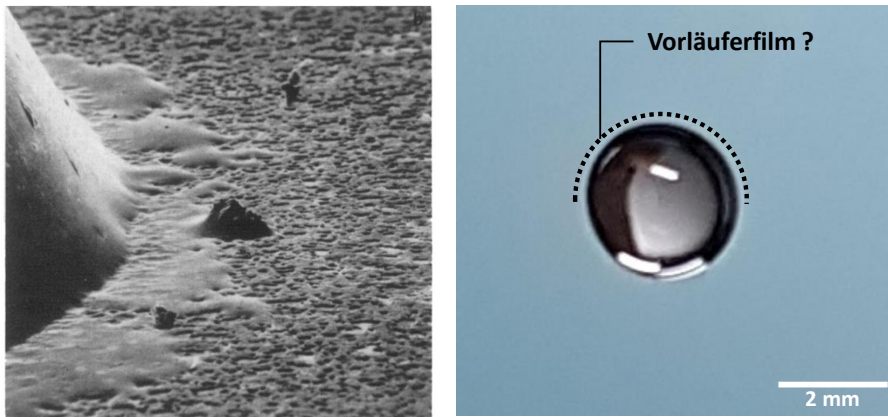


Abbildung 8.2: *links* Abgekühlter Glastropfen mit Vorläuferfilm - Nachdruck aus *Kinetics of spreading of glass on fernico metal Journal of Colloid and Interface Science* 49/2, 244, RADIGAN *et al.* 1974 mit Genehmigung von Elsevier²⁰³ - *rechts* Vorläuferfilm jenseits der Dreiphasenkontaktlinie eines applizierten Wassertropfens auf einer gleichmäßig gepropften Polymerbürstenoberfläche.

Demnach ließe sich die in der vorliegenden Arbeit zu beobachtende farbliche Schichtdickenänderung des Polymers nach Applikation eines Wassertropfens jenseits der Dreiphasenkontaktlinie (siehe Abbildung 8.2) als Schlussfolgerung der am Rand des Tropfens lokalen Erhöhung der Luftfeuchtigkeit vermuten und wäre somit als Resultat der in Kapitel 6.2 beschriebenen Quellmessungen zu betrachten (siehe Abbildung 8.3 II). Allerdings steht dem gegenüber ein zweiter Prozess, welcher den Oberflächeneffekt der Quellung als eine treibende Kraft betrachtet, die eine Imbibition der Flüssigkeit in das Polymer impliziert (siehe Abbildung 8.3 I).

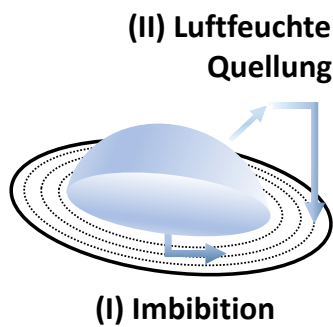


Abbildung 8.3: Schematische Darstellung der beobachteten Schichtdickenänderung jenseits der Dreiphasenkontaktlinie und der zwei möglichen Entstehungsmechanismen - I Imbibition, II Luftfeuchte Quellung.

Ob es sich bei der farblichen Schichtdickenänderung um den von HARDY¹⁷³ beschriebenen Vorläuferfilm (siehe Abbildung 8.3 I) eines sich auf einer Oberfläche ausbreitenden Tropfens handelt oder um durch eine lokale Erhöhung der Luftfeuchtigkeit bedingte Quellung (siehe Abbildung 8.3 II) soll in dem vorliegenden Kapitel näher untersucht werden.

8.1 Untersuchung des Imbibitionsradius mittels Interferometrie

HÄNNI-CIUNEL *et al.*¹⁷⁷ postulierten, dass die Quellung eines auf einer Oberfläche applizierten Polymerfilms das Aufsaugen von Flüssigkeit aus dem Tropfen in die umgebende Region fördert und zu einer Verstärkung der Verdampfungsrate führt. Hierbei liegt die Schwierigkeit der lokalen und quantitativen Bestimmung des Fluides im System. MURAKAMI *et al.*²⁰⁹ diskutierten in diesem Zusammenhang die Reflexions-Interferenz-Kontrast-Mikroskopie zur quantitativen Bestimmung hydrophiler Kontaktwinkel anhand von Polyelektrolytbürsten, deren Kontaktwinkel unter 10° liegen.

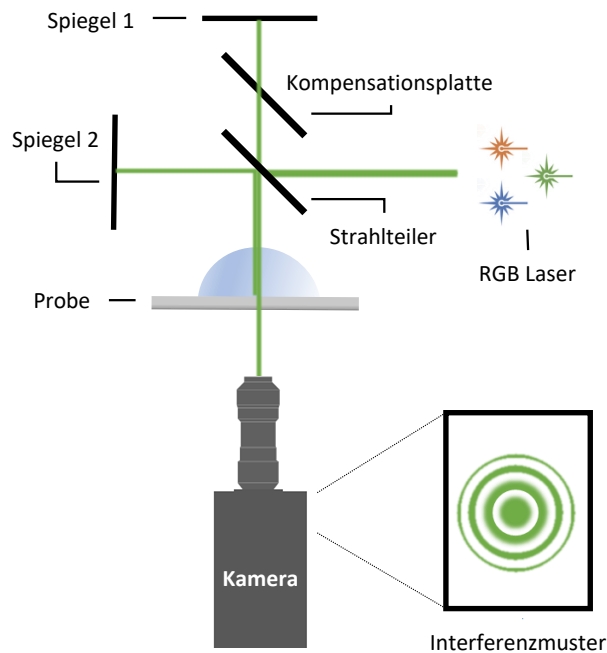


Abbildung 8.4: Vereinfachte schematische Darstellung des RGB-Interferometer Aufbaus mit dem resultierenden Interferenzmuster.

Bei dieser Technik wird die optische Interferenz an der Flüssigkeitsoberfläche des applizierten Wassertropfens verwendet, um ein exaktes Tropfenformprofil zu erhalten. Demnach ist durch das Interferenzmuster von Wasser eine Aussage über die Flüssigkeitsverteilung im Polymerensystem möglich. Dieser Sachverhalt konnte qualitativ durch RGB-Interferometer-Messungen von M. Luh (SLA /TU Da) an einem provisorischen Aufbau bestätigt werden. Die Interferometer Messung erfolgte mit *continuous wave* Dioden Laser der Wellenlängen $\lambda = (\text{blau}) 457 \text{ nm}/(\text{grün}) 532 \text{ nm}/(\text{rot}) 639 \text{ nm}$ durch applizieren eines $0.5 \mu\text{L}$ Wassertropfens auf einem mit PNIPAm Bürsten beschichteten Glas-Substrates sowie einem unbehandelten Glassubstrat als Referenz. Es zeigte sich, dass die Wellenlänge 532 nm für Fluide auf PNIPAm Bürsten das deutlichste Interferenzmuster abzeichnete. Unter diesen Messbedingungen wurde, im Vergleich zum unbeschichteten Substrat, ein durch imbibierte Flüssigkeit in die Polymerschicht erzeugtes Interferenzmuster jenseits der Dreiphasenkontaktlinie beobachtet (siehe Abbildung 8.5). Eine quantitative Auswertung des mittels RGB-Interferometer gemessenen Imbibitionsradius konnte, aufgrund des niedrigen Signal-Rausch-Verhältnisses bedingt durch das Interferenzmuster des Trägersubstrates, nicht näher bestimmt werden.

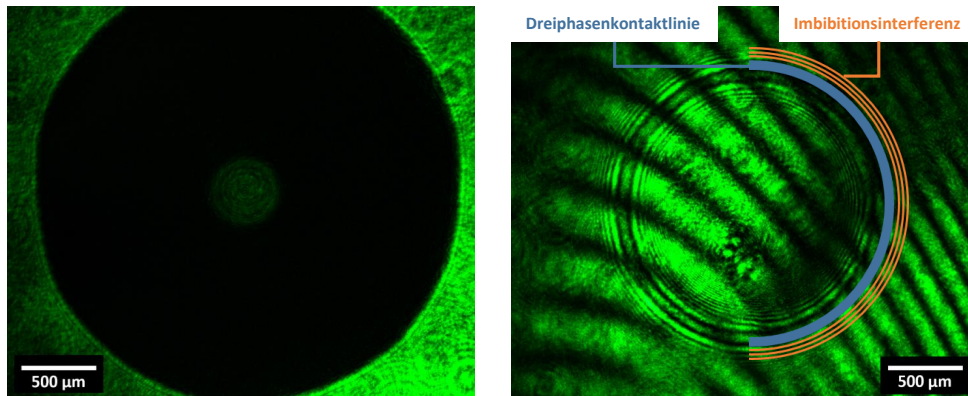


Abbildung 8.5: Interferenzmuster eines 0.5 μL Wassertropfens auf *links* einem unbeschichteten Glassubstrat und *rechts* einem mit einer PNIPAm Bürste (190 nm) beschichteten Glassubstrat.

8.1.1 Untersuchung der Verdampfung von Wasser auf Poly-*N*-isopropylacrylamid Bürsten

Um sich dem von HÄNNI-CIUNEL *et al.*¹⁷⁷ postulierten Sachverhalt dennoch zu nähern, wurde im Anschluss die Verdampfung der applizierten Tropfen (0.5 μL) im Rahmen der RGB-Interferometermessungen untersucht.

POULARD *et al.*²¹⁰ zeigten, dass im Falle der Verdampfung von Wasser die Massenstromdichte in Richtung der Kontaktlinie zunimmt und daher ein liegender Tropfen an der Dreiphasenkontaktlinie stärker verdampft als am Zenit (siehe Abbildung 8.6).

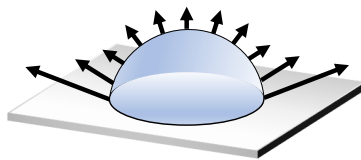


Abbildung 8.6: Schematische Darstellung der Verdunstung eines Fluidtropfens.

Erste Entnetzungsversuche durch Verdunstung des Tropfens zeigten ein atypisches Verhalten. Ein auf dem Referenzsubstrat statisch liegender Fluidtropfen zeigt eine durch Verdunstung implizierte homogene Abnahme unter Erhalt der sphärischen Form. Dem gegenüber verweist das Interferenzmuster eines Fluidtropfens auf einer PNIPAm Bürste auf eine zeitgleiche Verdunstung an der Dreiphasenkontaktlinie und im Zenit des Tropfens. Dabei flacht der Tropfen zunächst deutlich ab, ehe ein sprunghafter Rückgang der Dreiphasenkontaktlinie zu beobachten ist (siehe Abbildung 8.7).

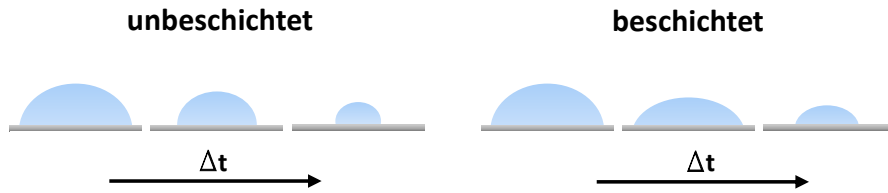


Abbildung 8.7: Schematische Darstellung des beobachteten Verdunstungsverhaltens eines unbeschichteten und eines mit PNIPAm Bürsten beschichteten Glassubstrats.

Ein Vergleich der Dauer bis zur vollständigen Verdunstung zeigt ebenfalls die postulierte Verstärkung der Verdampfungsrate: Ein $0.5\ \mu\text{L}$ Wassertropfen benötigte unter diesen Messbedingungen 15 Minuten und 10 Sekunden bis zur vollständigen Verdunstung, während die gleiche Flüssigkeitsmenge auf einem PNIPAm beschichteten Substrat in 7 Minuten und 30 Sekunden verdunstet ist. Demnach verdunstet der $0.5\ \mu\text{L}$ Wassertropfen auf PNIPAm Bürsten doppelt so schnell. Ebenso bleiben nachweislich Fluidrückstände in der zuvor benetzten Region der Polymerbürste, welche die Tropfenform wiedergeben. Dieser reversible *Memory*-Effekt wurde im Rahmen dieser Arbeit nicht näher untersucht.

Ein vergleichbares Verhalten konnte im Entnetzungsmustern vom FITC-markiertem Fluid in *highly inclined and laminated optical sheet* Mikroskopie (HILO)²¹¹ Aufnahmen beobachtet werden (siehe Abbildung 8.8). Die HILO Aufnahmen erfolgten mit *continous wave* Dioden Laser der Wellenlängen $\lambda = 488\ \text{nm}$ im Einfallswinkel von 10.2° durch applizieren eines mit FITC ($0.1 \cdot 10^{-6}\ \text{mM}$)²¹² markiertem $2\ \mu\text{L}$ Wassertropfens auf einem mit PNIPAm Bürsten beschichteten Glassubstrates.²¹³

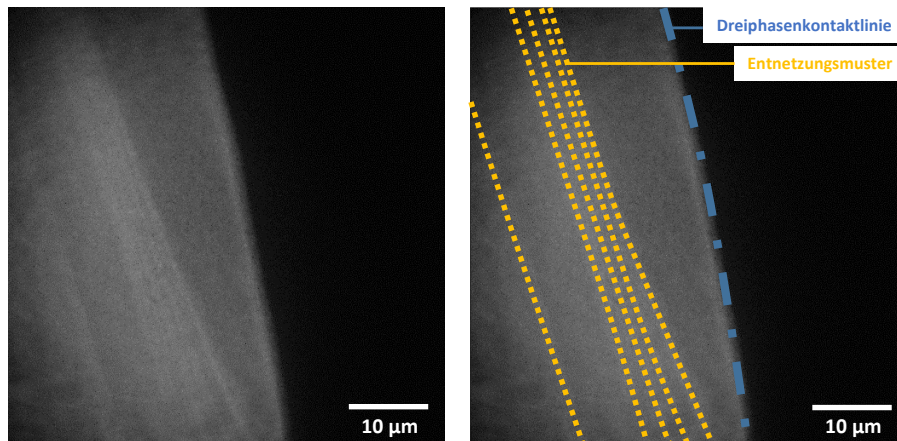


Abbildung 8.8: HILO Aufnahme des Verdunstungsmusters eines mit FITC-markiertem Wassertropfens: *links* original Aufnahme *rechts* farbliche Hervorhebung der Dreiphasenkontaktlinie und des Entnetzungsmusters

Hierbei führen durch Verdampfung induzierte, starke Strömungen zu einer homogenen Verteilung des Fluorophors im Fluid hin zum Zentrum des Tropfens, welche durch den MARANGONI-Fluss beschrieben werden.²¹⁴ Bei einem schwachen MARANGONI-Fluss, wie im Fall von Wasser als Fluid,²¹⁵ dominiert die verdampfungsinduzierte Kapillarströmung hin zum Rand.²¹⁶ Die daraus resultierende Randströmung kann dabei einen Großteil des dispergierten Materials hin zur Dreiphasenkontaktlinie transportieren.²¹⁷ KANG+*et al.*²¹⁸ zeigten in diesem Zusammenhang auf, dass das Fluorophor an der Flüssig-Gas-Grenzfläche angereichert wird, entlang dieser transportiert und an der Dreiphasenkontaktlinie abgeschieden wird. Die Wechselwirkungen des im Fluid befindlichen Fluorophors mit der durch Verdampfung bedingte freie Oberfläche wird als „Coffee-Stain“-Effekt bezeichnet.²¹⁶ Aufgrund der

Retention des Fluorophors konnte ebenfalls kein eindeutiges Imbibitionsverhalten ermittelt werden.

Ferner zeigten erste Versuche von K. Schweikert (TTD /TU Da) zur Dünnschichtverdampfung auf PNIPAm Bürsten unter Sättigungsbedingungen (Fluid u. Fluidampf bei 25 °C) an einer überhitzten Wand (Wandtemperatur 27 °C) eine unerwartete Diskrepanz in der gemessenen kritischen Entnetzungsgeschwindigkeit, welche ein Maß für die Geschwindigkeit, ab der ein Film auf dem Substrat zurückbleibt, ist und mit sinkendem Kontaktwinkel abnimmt. Während mit Wasser als Fluid das vergleichbare hydrophile Referenzsubstrat (CA 15°) eine kritische Entnetzungsgeschwindigkeit von 25 mm s⁻¹ aufweist, konnte beim PNIPAmfilm nur eine Geschwindigkeit von 2 mm s⁻¹ gemessen werden. Demnach scheint unter diesen Messbedingungen der PNIPAm Film mit Wasser als Fluid einen kleineren Kontaktwinkel als das ideale perfekt benetzende Fluid FC-72 zu haben. Reproduzierbare Vergleichsdaten mit Wasser als Fluid liegen zu diesem Zeitpunkt nicht vor und sind Standpunkt weiterführender Forschung. Dennoch kann die Hypothese aufgestellt werden, dass unter diesen Messbedingungen sich Wasser an der Oberfläche anlagert und bei den untersuchten Wandtemperaturen nicht vollständig verdampft. Infolgedessen könnte ein adsorbierter Wasserfilm auf dem Substrat vorliegen, welcher sich minimierend auf Kontaktwinkel bzw. die kritische Entnetzungsgeschwindigkeit auswirkt; vergleichbare Filme wurden für perfekt benetzende Fluide postuliert. Dies korreliert mit den von BUTT⁸² und PELTRON¹⁵⁰ publizierten Erkenntnisse zur adaptiven Benetzung von hydrophilen Substraten und der nicht vollständigen Entnetzung von PNIPAm Filmen.

8.2 Untersuchung des Imbibitionsradius mittels Rasterkraftmikroskopie

Die RGB-interferometrischen Messungen zur Verdampfungsrate zeigten eine signifikant schnellere Verdampfung des Fluidtropfens auf dem mit PNIPAm Bürsten beschichteten Glassubstrat und wiesen somit die von HÄNNI-CIUNEL *et al.*¹⁷⁷ postulierte Verstärkung der Verdampfungsrate auf. Zusätzlich zeichnete sich auf dem mit PNIPAm Bürsten beschichteten Glassubstrat ein Interferenzmuster mit Banden jenseits der Dreiphasenkontaktlinie ab. Beide Beobachtungen deuten auf das Vorhandensein eines Vorläuferfilms und somit das Vorhandensein eines Imbibitionseffektes hin.

Um sich diesem Sachverhalt zu nähern, wurde folgend in Anlehnung an SHIOMOTO *et al.*¹⁸¹ der vermeintliche Imbibitionsbereich mittels AFM betrachtet. Hierzu wurde zur Messung des Höhenprofils ein schmaler Streifen (Kratzer; siehe Abbildung 8.9 *links*) Polymerfilm mittels Skalpell bis zum Substrat abgetragen. Die von Dr. C. Dietz (AK Stark /TU Da) durchgeführte Messung erfolgte im *Peakforce Mode* durch Annäherung des Cantilevers an den applizierten Tropfen (2 µL) über eine Fläche von 91.9 µm × 91.9 µm mit einer *Scan Rate* von 0.199 Hz bei 256 *Scan lines* (siehe Abbildung 8.9) ohne den Cantilever in Kontakt mit dem Tropfen zu bringen. Der Cantilever misst die Schichtdicke vergleichend zwischen dem Polymerfilm und dem abgetragenen Bereich. Auf die Bestimmung der Ausbreitungsgeschwindigkeit eines möglichen Vorläuferfilms wurde in diesem Falle verzichtet und wäre Standpunkt weiterführender Forschung. Die rasterkraftmikroskopischen Messungen zeigten mit Näherung zum applizierten Fluidtropfen in den *Height*-, *Amplituden*- und *Phasenmodi* eine topografische Veränderung, welche durch eine Variation der Farbe in der Bildgebung dargestellt wird (siehe Abbildung 8.9 *rechts*). Zur Charakterisierung dieser beobachteten topografischen Veränderung wurde zunächst die Funktion „*flatten*“ (Abflachen) auf den Bereich des abgetragenen Polymerfilms angewendet. Hierbei entfernt die Anwendung, durch Berechnung individueller Polynome für die kleinste quadratische Anpassung für jede Scanlinie, unerwünschte Merkmale aus den Scanlinien, welche durch Rauschen, Krümmung oder Neigung der Oberfläche hervorgerufen werden und zu Fehlinterpretationen in den folgenden Bildanalysen führen.

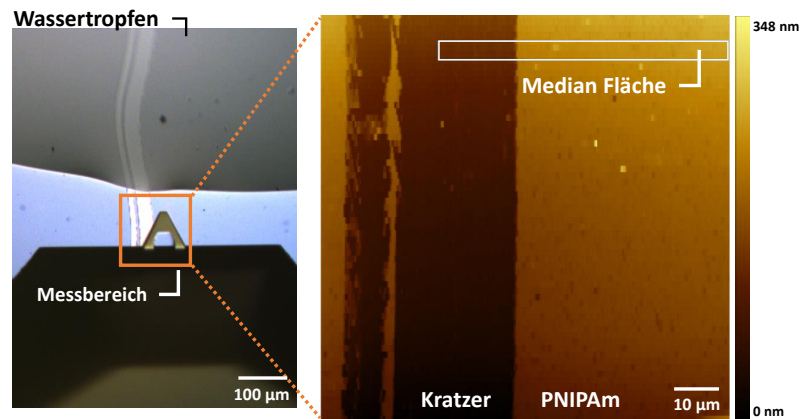


Abbildung 8.9: *links* Photographische Aufnahme des vermessenen Bereichs mit Cantilever und Wassertropfen; *rechts* die erhaltene AFM Aufnahme inkl. schematische Darstellung der streifenartigen Unterteilung zur Auswertung mit *Gwyddion*.

In ersten Versuchsmessungen konnte damit ein marginaler Höhenunterschied von 3 nm bis 4 nm über eine Länge von 30 µm ermittelt werden. Dies entspricht der in Kapitel 6.2 durch nicht vollständig abgetragenen Polymer dargelegte Fehlertoleranz in der Probenpräparation für diese AFM-Messungen und verweist auf eine konstante Höhe mit zunehmender Nähe zum Fluidtropfen. Entgegenesetzt dieser Auswertung deuteten die beobachteten topografischen Veränderung im Höhenprofil der Rohdaten auf ein Eindringen von Flüssigkeit in die Polymerschicht hin und widersprechen demnach der Auswertung. Die dabei verwendete, für die Auswertung von AFM Messdaten übliche, Funktion „*flatten*“ stellte sich somit als ungeeignet heraus und spiegelt nicht den durch die Höhendifferenz beobachteten Farbverlauf der AFM Messdaten wieder (siehe Abbildung 8.9 *rechts*) und wurde verworfen.

Um dennoch qualitative Daten zum Höhenprofil zu erhalten, erfolgte die Auswertung der Messdaten mit dem Programm *Gwyddion* in dem der vermessene Bereich in 16 Streifen (5.7 µm × 25 µm) unterteilt und die tiefste Stelle im Bereich des abgetragenen Polymers manuell als Nullwert festgelegt wurde (siehe Abbildung 8.9 *rechts*). Da sowohl nicht vollständig abgetragenes Polymer als auch Verunreinigungen (z.B. Staub) das arithmetische Mittel verfälschen, wurde der Median über die gesamte Fläche eines Streifens betrachtet und die Mediane aller aus der gemessenen Fläche resultierenden 16 Streifen miteinander verglichen, um ein qualitatives Bild eines möglichen Imbibitionsbereiches zu erhalten. Der Median des vom Fluid am weitesten entfernten Messbereichs entspricht mit im Mittel 104 nm der durch Ellipsometrie bestimmten trockenen Schichtdicke des Substrates von 103 nm und veranschaulicht die Validität der Auswertungsmethode. Demnach ist unter den gewählten Messbedingungen mit einem Abstand von 91.9 µm vom Fluid entfernt keine Quellung des Polymers und somit kein zusätzliches Wasser in der Polymerschicht aufzufinden. Es konnte allerdings eine signifikante Zunahme der Schichtdicke hin zum applizierten Wassertropfen von 151 nm beobachtet werden. Dies entspricht 90%^{theo.} der Konturlänge einer 103 nm PNIPAm Bürste. Betrachtet man den Quellgrad, steigt dieser ebenfalls mit zunehmender Nähe an den Wassertropfen und überschreitet nach $\frac{1}{4}$ der vermessenen Strecke den maximalen Quellgrad, der durch Quellmessungen in feuchter Luft bestimmt werden konnte, und entspricht der Quellung unter Lösungsmiteleinfluss (siehe Abbildung 8.10).

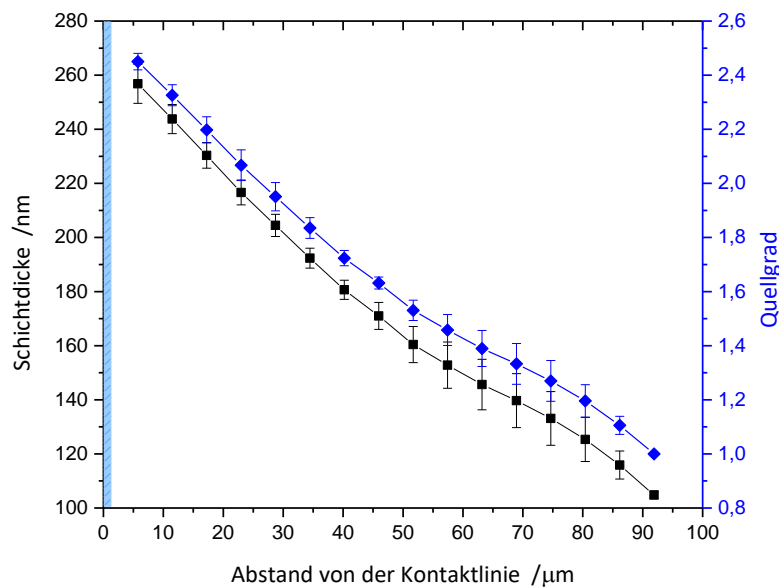


Abbildung 8.10: Graphische Auftragung der Schichtdicken und dem zugehörigen Quellgrad jenseits der Dreiphasenkontaktlinie eines auf einer PNIPAm Bürste applizierten Wassertropfens (blauer Bereich *links*).

Infolgedessen bildet sich eine bessere Benetzbarkeit nahe der Dreiphasenkontaktlinie ab, welche durch makroskopische Kontaktwinkel nicht aufgegriffen werden kann. Jedoch wies YU *et al.*²¹⁹ die Vergleichbarkeit makroskopisch und mikroskopisch bestimmter Kontaktwinkel auf. Erste von Dr. R. Geisler (AK v. Klitzing /TU Da) durchgeführte AFM Messungen zur Bestimmung des mikroskopischen Kontaktwinkels am Tropfen (siehe Abbildung 8.11) verweisen ebenfalls auf einen Imbibitionsbereich hin, da um den Kontaktwinkel bestimmen zu können eine Basislinienkorrektur zur Begradigung des Imbibitionsbereiches durchgeführt werden musste.

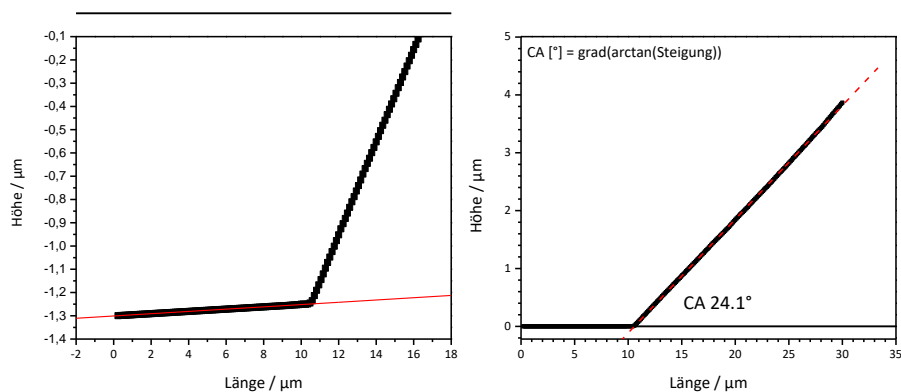


Abbildung 8.11: Graphische Auftragung der mittels AFM *links* bestimmten Rohdaten zur *rechts* mikroskopischen Kontaktwinkel Bestimmung.

Folglich ist die Annahme zu treffen, dass die Schichtdickenänderung des Polymers nach Applikation eines Wassertropfens jenseits der Dreiphasenkontaktlinie abhängig von der Entfernung zum Tropfen von zwei Regimen bestimmt wird: Mit zunehmender Nähe zum applizierten Fluid dominiert die Imbibition des Fluids in das Polymer, während mit zunehmender Entfernung das Quellverhalten auf die Änderung der Umgebungsfeuchtigkeit zurückzuführen ist. Somit konnte gezeigt werden, dass das bereits von MURAKAMI *et al.*²²⁰ für geladene Polyelektrolytbürsten beschriebene Verhalten der Wasseraufnahme weit über die makroskopisch erkennbare Kontaktlinie eines liegenden Tropfens auf einer planaren Oberfläche hinaus auch bei nicht-geladenen neutralen Polymerbürsten aufzufinden ist.

8.2.1 Brückeneffekt

Auffällig war weiter, dass der Quellgrad in Abbildung 8.10 im Imbibitionsbereich in unmittelbarer Tropfennähe mit 2.4 um das 1.5-fache höher ist als in den Quellmessungen im Lösungsmittel (siehe Kapitel 6.2) ermittelt werden konnte. Dieser Unterschied ließe sich auf die Oberflächenspannung des Tropfens zurückführen. Somit würden die Tropfen nahen Polymerbürsten im Imbibitionsbereich zum Tropfen hingezogen und entgegengesetzt der Entropie überstreckt werden (siehe Abbildung 8.12). Was für den von COHEN-STUART *et al.*²²¹ postulierten Brückeneffekt sprechen würde, welcher in seinen theoretischen Arbeiten den finiten statischen Kontaktwinkel für Polymerbürsten hoher Pfropfdichte im Falle guter Lösungsmittel diskutierte. Seine Annahme nach führt der Molmassen unabhängige Brückeneffekt zu einem finiten Wert des makroskopischen Kontaktwinkels und verhindert eine vollständige Benetzung der Oberfläche mit dem Fluid.

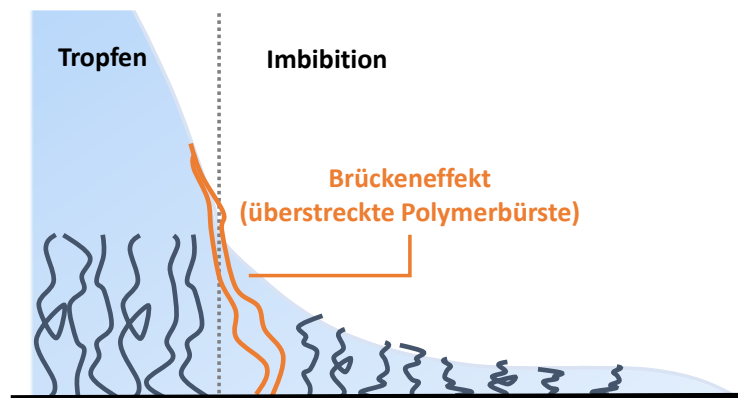


Abbildung 8.12: Schematische Darstellung des Brückeneffekts durch entgegengesetzt der Entropie überstreckte Polymerbürsten nahe der Dreiphasenkontaktlinie.

Erste Hinweise zum Vorhandensein dieses Brückeneffekts waren bereits in Vorversuchen zum Abrollverhalten und zeitgleicher Bestimmung des *advancing* und *receding* Kontaktwinkels eines Wassertropfens auf PNIPAm Bürsten zu beobachten (siehe Kapitel 3.2.1).²²² Der Versuch der Bestimmung des Abrollwinkels erfolgte zunächst durch automatisierte Schräglage (max. 90°) des standardisierten Kontaktwinkelmessgerät der Firma DATAPHYSICS unter Normklima (23 °C, 50% rH) und folgend manuell zum Erreichen einer Schräglage von über 90°. Hierbei zeigte der applizierte Wassertropfen auch bei Winkeln von über 90° keine nennenswerte Änderung der Position (siehe Abbildung 8.13) und ein Abrollverhalten war nicht zu beobachten. Dies konnte allerdings nicht eindeutig dem Brückeneffekt zugewiesen werden.

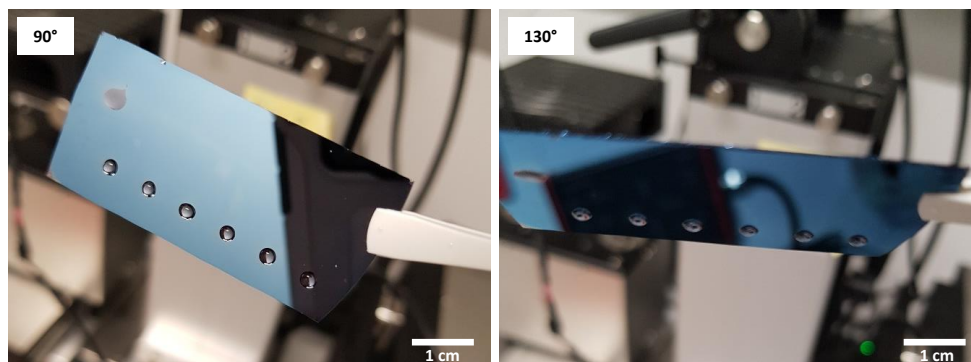


Abbildung 8.13: Photographische Aufnahme exemplarischer Abrollversuche von Wassertropfen auf PNIPAm-Bürsten ($d = 100 \text{ nm}$) bei 90° und 130° .

Ergänzende Messungen mit dem von A. Saal am MAX PLANCK Institut für Polymerforschung in Mainz entwickelten *drop adhesion force instrument* (DAFI)²²³ sollten weiter zur Klärung beitragen. Basierend auf der von SUDA und YAMADA²²⁴ publizierte Methode wird im DAFI die durch eine laterale Bewegung des Fluidtropfens verursachte Auslenkung einer am Tropfen adhären mechanischen Feder bestimmt. Eine stark vereinfachte schematische Darstellung der Messmethode ist in Abbildung 8.14 wiedergegeben, für nähere Details sei auf SAAL *et al.*²²³ verwiesen.

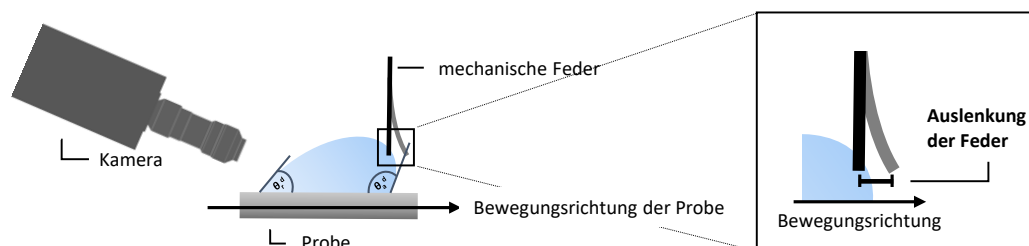


Abbildung 8.14: Vereinfachte schematische Darstellung des *drop adhesion force instrument* (DAFI).

Hierbei wurde die aufzubringende Kraft, um einen applizierten $2 \mu\text{L}$ Fluidtropfen horizontal über eine Oberfläche zu bewegen, bestimmt, welche – unter diesen Messbedingungen – bei PNIPAm Bürsten unabhängig von der Schichtdicke bei $120 \mu\text{N} \pm 11 \mu\text{N}$ lag. Die DAFI-Messungen zeigten somit erneut den marginalen Einfluss der Molmasse und wiesen einen Haftgleiteffekt, auch als *Stick-Slip*-Effekt bekannt, auf. Dieses beobachtete Verhalten von statischer und kinetischer lateraler Adhäsion,¹¹² welches auf die in realen Oberflächen vorkommenden lokalen Minima zurückzuführen ist (siehe Kapitel xy), kann als Hinweis auf den Brückeneffekt verstanden werden. In diesem Fall würden oberflächengebundene Polymere nahe der Dreiphasengrenze eine Brücke zur Kontaktlinie Fluid-Gas des Tropfens ausbilden (siehe Abbildung 8.12), welche, vermutlich durch die Imbibition bedingt, zu einer Erhöhung der Haftreibung und somit zu einem *Stick-Slip*-Verhalten führen.

Zur Klärung ob der Brückeneffekt durch die Oberflächenspannung des Fluides auf die im Tropfen befindlichen Polymerbürsten oder durch die im Imbibitionsbereich befindlichen Polymerbürsten definiert wird, bedarf weiterer Untersuchungen und ist Gegenstand weiterführender Forschungen in nachfolgenden Arbeiten.

8.3 Fazit

In diesem Kapitel wurde der Frage nachgegangen, ob der beobachtete sich farblich abhebende Bereich jenseits der Dreiphasenkontaktlinie, bei Applikation eines Wassertropfens auf PNIPAm Bürsten, das Resultat der von ADAMSON *et al.*¹⁰² beschriebenen Kondensation einer volatilen Flüssigkeit oder ein durch Imbibition hervorgerufener Vorläuferfilm¹⁷³ ist.

HÄNNI-CIUNEL *et al.*¹⁷⁷ beschrieben in diesem Zusammenhang, dass die Quellung eines auf einer Oberfläche applizierten Polymerfilms - wie im Falle von PNIPAm Bürsten - das Aufsaugen von Flüssigkeit aus dem Tropfen in die umgebende Region fördert und zu einer Verstärkung der Verdampfungsrate führt. Folglich wurde, zusätzlich zur direkten Betrachtung, der Imbibitionsbereich indirekt anhand der Verdampfung eines Fluids auf PNIPAm Bürsten untersucht. Hierbei zeigten Reflexions-Interferenz-Kontrast-mikroskopische Aufnahmen im Interferenzmuster des applizierten Fluidtropfens (Wasser) auf einer PNIPAm Bürste zeitgleich an der Dreiphasenkontaktlinie und im Zenit des Tropfens Verdunstungsprozesse, welche zunächst zu einem Abflachen des Tropfens mit einem sprunghaften Rückgang der Dreiphasenkontaktlinie führten. Der sprunghafte Rückgang der Dreiphasenkontaktlinie fand sich ebenfalls im Entnetzungsmuster fluoreszenzmarkierten Fluids in HILO Aufnahmen wieder. POULARD *et al.*²¹⁰ zeigten, dass im Falle der Verdampfung die Massenstromdichte in Richtung der Kontaktlinie zunimmt und daher ein liegender Tropfen an der Dreiphasenkontaktlinie stärker verdampft. Bedingt durch den, im Fall von Wasser,²¹⁵ schwachen MARANGONI-Fluss dominiert, entgegengesetzt einer homogenen Verteilung des Fluorophors im Fluid, die verdampfungsinduzierte Kapillarströmung hin zum Rand.²¹⁶ Die daraus resultierende Randströmung transportiert das dispergierte Material hin zur Dreiphasenkontaktlinie und veranschaulicht ihre Position mit fortschreitender Verdunstung. Es zeigte sich dabei, dass ein 0.5 μL Wassertropfen auf einem mit einer PNIPAm Bürste beschichteten Substrat doppelt so schnell verdampft wie auf einem unbeschichteten Referenzsubstrat. Ergänzende Messungen von K. Schweikert (TTD /TU Da) zur Dünnschichtverdampfung auf PNIPAm Bürsten unter Sättigungsbedingungen zeigten, unter diesen Messbedingungen, die Anlagerung eines nicht vollständig verdampfenden Wasserfilms auf der Oberfläche und postulierten das Vorhandensein eines adsorbierten Wasserfilms. Dies korreliert mit den von BUTT⁸² und PELTRON¹⁵⁰ publizierten Erkenntnisse zur adaptiven Benetzung von hydrophilen Substraten und der nicht vollständigen Entnetzung von PNIPAm Bürsten. Die Reflexions-Interferenz-Kontrast-mikroskopischen Aufnahmen eines applizierten Wassertropfens auf PNIPAm Bürsten zeigten weiter, im Vergleich zu einem unbeschichteten Substrat, ein Interferenzmuster jenseits der Dreiphasenkontaktlinie, welches auf Flüssigkeit in der Polymerschicht verweist. Aufgrund der Retention des Fluorophors und dem geringen Signal-Rausch-Verhältnis, bedingt durch das Interferenzmuster des Trägersubstrates, konnte nicht eindeutig geklärt werden, ob es sich um Imbibition oder Luftfeuchte Quellung handelt. Unter Berücksichtigung der verstärkten Verdampfungsrate ist allerdings anzunehmen, dass diese Beobachtung auf Imbibitionsprozesse zurückzuführen ist.

Um sich diesem Sachverhalt weiter zu nähern, wurde folgend in Anlehnung an SHIOMOTO *et al.*¹⁸¹ der sich farblich abhebende Bereich mittels AFM, durch Annäherung des Cantilevers an einen applizierten Wassertropfen ohne mit diesem in Kontakt zu kommen, betrachtet. Hierbei zeigte sich die Herausforderung in der Datenintegrität, da standardisierte Auswertungsverfahren der erhaltenen Daten zu einer Verfälschung in der Bildanalyse führten. Somit widersprach die Auswertung dem beobachteten topografischen Höhenprofil der Rohdaten, welches auf ein Eindringen von Flüssigkeit in die Polymerschicht hindeutete. Um das beobachtete topografische Höhenprofil der Rohdaten in der Bildanalyse wiederzugeben, wurde im Folgenden ein neues Auswertungsverfahren zur Analyse der Rohdaten implementiert. Die Auswertung der Messdaten erfolgte mittels *Gwyddion* in dem der vermessene Bereich ($91.9 \mu\text{m} \times 91.9 \mu\text{m}$) in 16 Streifen ($5.7 \mu\text{m} \times 25 \mu\text{m}$) unterteilt und die tiefste Stelle im Bereich des abgetragenen Polymers manuell als Nullwert festgelegt wurde (siehe Abbildung 8.9 *rechts*). Da sowohl nicht vollständig abgetragenes Polymer als auch Verunreinigungen (z.B. Staub) das arithmetische Mittel verfälschen, wurde der Median über die gesamte Fläche eines Streifens betrachtet und die Mediane aller aus der gemessenen Fläche resultierenden 16 Streifen miteinander verglichen. Der Median des nach Definition trockenen Bereichs der Polymerschicht ergab im Mittel 104 nm und entspricht der durch Ellipsometrie bestimmten trockenen Schichtdicke des Substrates von 103 nm. Dies veranschaulicht die Validität der Auswertungsmethode. Es war, unter diesen Messbedingungen,

eine maximale Schichtdickenzunahme von 151 nm zu beobachten und entspreche einer Streckung um 101%^{GPC} bzw. 90%^{theo.} gegenüber der Konturlänge (251 nm^{GPC} | 283 nm^{theo.}). Vergleicht man diesen Wert mit den in Kapitel 6 beschriebenen Quellung der Polymerbürste in relativer Luftfeuchte (40%) und unter Lösungsmiteleinfluss (65%) zeigt sich, dass der prozentuale Wert der Streckung nahe des Fluidtropfens einer vollständig gestreckten Polymerbürste entsprechen würde. Hierbei sei auf Theorie der Singularitäten (umgangssprachlich: entropische Katastrophentheorie) verwiesen, da mit einer vollständigen Streckung die Wahrscheinlichkeit des Ablösens der Bürste steigt und näher untersucht werden muss. Betrachtet man den Quellgrad so steigt dieser ebenfalls mit zunehmender Nähe an den Wassertropfen und ist in unmittelbarer Tropfennähe höher als in den Quellmessungen unter Lösungsmiteleinfluss ermittelt werden konnte. Weiter zeigt dieser, dass nach $\frac{1}{4}$ der vermessenen Strecke der durch Quellmessungen in feuchter Luft ermittelte Quellgrad übersteigen wird und dem Quellgrad unter Lösungsmittel entspricht (siehe Abbildung 8.10). Es kann daher die Annahme getroffen werden, dass die Schichtdickenänderung jenseits der Dreiphasenkontaktlinie auf PNIPAm Bürsten von zwei Regimen bestimmt wird: Mit zunehmender Nähe zum applizierten Fluid dominiert die Imbibition des Fluids in das Polymer, während mit zunehmender Entfernung das Quellverhalten auf die Änderung der Umgebungsfeuchtigkeit zurückzuführen ist. Der höhere Quellgrad in unmittelbarer Tropfennähe zeigt zudem den von COHEN-STUART *et al.*²²¹ postulierten Brückeneffekt und würde den sprunghaften Rückgang der Dreiphasenlinie bei Entnetzung erklären. Ergänzende Messungen von A. Saal (MPI Mainz) zur lateralen Adhäsion eines Fluidtropfens auf PNIPAm Bürsten bestätigten den bereits in Vorversuchen zum Abrollverhalten beobachteten *Stick-Slip*-Effekt und somit dem Molmassen unabhängigen Brückeneffekt. Entsprechend der beobachteten prozentualen maximalen Streckung und dem erhöhten Quellgrad würden die oberflächen gebundenen Tropfen nahen Polymerbürsten sich an der Dreiphasengrenze entgegengesetzt der Entropie überstreckt und eine Brücke zur Kontaktlinie Fluid-Gas des Tropfens ausbilden (siehe Abbildung 8.12), welche zu einer Erhöhung der Haftreibung und somit zum *Stick-Slip*-Verhalten führen. Nicht vollständig geklärt ist hier ob der Brückeneffekt durch die Oberflächenspannung des Fluides auf die im Tropfen befindlichen Polymerbürsten oder durch die im Imbibitionsbereich befindlichen Polymerbürsten erzeugt wird. Die beschriebenen Beobachtungen lassen allerdings auf die Tropfen nahen jenseits der Dreiphasenkontaktlinie im Imbibitionsbereich befindlichen Polymerbürsten schließen.

Schlussfolgernd kann festgehalten werden, dass sowohl die direkte Betrachtung des Tropfennahen Bereichs mittels AFM als auch die verstärkte Verdampfungsrate des Fluidtropfens eindeutig auf das Vorhandensein eines in die Polymerschicht imbibierten Vorläuferfilms hinweisen. Weiter konnten die theoretischen Arbeiten COHEN-STUART *et al.*²²¹ zum Brückeneffekt bewiesen werden. Demnach wird die sich farblich abhebende Quellung der PNIPAm Bürste jenseits der Dreiphasenkontaktlinie von in einem Bereich von 91.9 µm von zwei Regimen bestimmt:

- (I) **Imbibition:** mit zunehmender Nähe zum applizierten Fluid
- (II) **Luftfeuchte Quellung:** mit zunehmender Entfernung zum applizierten Fluid,

während die Tropfen nahen Polymerbürsten an der Dreiphasengrenze eine Streckung entgegengesetzt der Entropie erfahren und demnach eine Brücke zur Kontaktlinie Fluid-Gas des Tropfens ausbilden.

In Hinblick auf ein tiefergehendes Verständnis des mikrofluidischen Verhaltens des Vorläuferfilms wären Untersuchungen zur Imbibitionsgeschwindigkeit des Vorläuferfilms basierend auf der Vorstreckung der Polymerbürste, bedingt durch die relative Umgebungsfeuchte, sowie eine Differenzierung der Ursache des Brückeneffekts Bestandteil weiterer Forschung, welche im Rahmen der zweiten Förderperiode des SFB 1194 aufgegriffen und in diesen Arbeiten untersucht werden.

9 Zusammenfassung

Mit der Erforschung und Entwicklung von miniaturisierten Technologien gewinnt die kontrollierbare Benetzbarkeit von Oberflächen für mikrofluidische Module⁴ sowie in der medizinischen Diagnostik zur Entwicklung selektiver Sensoren,⁵ oder gezielter Wirkstofffreisetzung im Piko- bis Mikroliter Bereich zunehmend an Bedeutung. Insbesondere die Verwendung von stimuli-responsiven Polymerbürsten mit ihrem ungewöhnlichen Verhaltensmuster und Systeme, deren Eigenschaften durch strukturelle Modifikation (Bürste/Netzwerk) oder durch zusätzliche chemische Variation zu multiresponsiven Systemen verändert werden können, sind dabei zur Erstellung von Gradientenoberflächen von Interesse. KARPITSCHKA *et al.*¹⁴⁷ beschrieb 2016 in diesem Zusammenhang den Einfluss der Schichtdicke auf die Interaktion von Flüssigkeitstropfen, jedoch wurde bei dieser Betrachtung eine mögliche Quellung der Schicht nicht berücksichtigt. Weitgehend unverstanden war zu Beginn der Arbeit der Einfluss von, durch Lösungsmittel und dessen Dampfphase bedingte, Quellphänomene auf die dynamische Benetzung flexibler, adaptiver und schaltbarer quellbarer polymerer Systeme, wie Poly-*N*-isopropylacrylamid Bürsten/Netzwerke. Es wurden daher im Rahmen dieser Arbeit die folgenden Fragestellungen adressiert:

- Welchen Einfluss hat die relative Luftfeuchtigkeit auf das Quellverhalten der Polymerbürste im Vergleich zur Quellung unter Lösungsmiteleinfluss? Kann ein gradientenartiger Verlauf der Luftfeuchtequellung beobachtet werden?
- Wird das Quellverhalten durch die Molmasse dirigiert? Ist ein Einfluss einer Vorquellung und dessen variierender Wasserinkorporation auf das System festzustellen?
- Wird der für Polyelektrolytbürsten beschriebene Vorläuferfilm auch bei neutralen Polymerbürsten vorhanden sein? Ist es möglich die nanoskopische Quellung dieses Vorläuferfilms zu beobachten?
- Beeinflusst die Molmasse das Benetzungsverhalten einer Polymerbürste bei konstanter Luftfeuchtigkeit?
- In wie weit beeinflusst die relative Luftfeuchte das Benetzungsverhalten einer Polymerbürste mit definierter Schichtdicke?
- Ist die Bildung einer chemisch identischen, morphologisch unterschiedlichen Gradientenoberfläche durch benachbarte Polymerbürsten -netzwerk-Systeme möglich? Kann hierdurch in einem nachfolgenden Schritt ein Gradientenfluß erzeugt werden?

Basierend auf der, in der vorliegenden Arbeit, zu klärenden Fragestellung, ob ein kausaler Zusammenhang zwischen Quellgrad bzw. Benetzungsverhalten und der Molmasse der angebundenen Polymerbürsten vorherrscht, wurden zunächst in Anlehnung an LEONFORTE und MÜLLER⁷⁷ Polymerbürsten variierender und definierter Schichtdicke mit hohen Pfropfdichten durch Maximierung der Molmasse mittels oberflächeninitiiert Atomtransfer-Radikalpolymerisation durch *grafting-from* realisiert (siehe Kapitel 5).¹⁴² Für die Darstellung definierter oberflächengebundener Poly(*N*-isopropylacrylamid) Bürsten erwies sich die Wasser gestützte ATRP unter Verwendung von Cu^ICl und Me₆TREN als Katalysatorsystem (NIPAm/Ini/CuI/Me₆TREN 1000-4000:1:10:10) in DMF/H₂O 4:1 zur Maximierung der Molmasse bei niedrigen Dispersitäten am geeignetsten. Es konnten isotrope und homogene PNIPAm Bürsten mit Schichtdicken von 20 nm bis 200 nm mit einer RMS-Rauigkeit von 2.8 nm über eine Fläche von 530 µm × 700 µm (*Weißlichtinterferometer*) bzw. einer Rauigkeit kleiner 0.4 nm über eine Fläche von 1 µm × 1 µm (*AFM*) und Pfropfdichten von im Mittel 0.6 Ketten/nm² und vereinzelt bis zu 0.8 Ketten/nm² dargestellt werden. Allerdings stellte sich, wegen der Handhabung, zur Realisierung

von Schichtdicken unterhalb von 50 nm eine Reaktionsführung in reinem DMF als Polymerisationsmedium als geeigneter heraus. Betrachtet man die Polymerbürsten in Relation zum Ankerabstand zeigte sich bei allen betrachteten PNIPAm Bürsten eine *concentrated* Polymerbürstenkonformation ($D \ll R_g$) und somit liegt eine starke Grundstreckung der Polymerketten vor.

Ellipsometrische Messungen unter Variation der relativen Luftfeuchtigkeit zeigten, bedingt durch das Sinken des Wasserdampfdiffusionswiderstands mit zunehmender rH bei hydrophilen Polymeren,¹⁵⁷ die erwartete Schichtdickenänderung mit einer zunehmenden Diskrepanz zwischen den betrachteten Molmassen bei steigender Luftfeuchtigkeit, welche eindeutig für eine molmassenabhängige Wasserinkorporation sprachen. Der zugehörige Quellgrad der einzelnen Polymerbürsten hingegen ist entlang einer rel. Luftfeuchtigkeit nahezu konstant und zeichnet sich ebenfalls in den Gesamtbrechungsindizes durch eine geringe Streuung der Werte ab. Infolgedessen nehmen absolut betrachtet dünne Polymerbürsten im Vergleich weniger Wasser auf, das Verhältnis von aufgenommenem Wasser zu Polymersegment bleibt jedoch mit steigender Molmasse konstant. Es zeigte sich, dass die PNIPAm Bürsten im definierten trockenen Zustand (15% rH) bereits im Mittel zu 40% gestreckt ist und mit zunehmender rel. Luftfeuchte eine maximale Streckung von 47% (90% rH) erreicht werden konnte. Die Parallele des Verlaufs zum schematischen Verlauf der Sorptionsisotherme eines organischen Polymers¹⁶² deutet daraufhin, dass im Falle der vorliegenden *concentrated* PNIPAm Bürsten ein maximaler Quellgrad von 1.2 mit im Mittel 47% Streckung der Bürste durch Wasserdampfabsorption nicht überschritten werden kann, während unter Lösungsmiteinfluss eine Streckung von 65% beobachtet wurde. Ebenso zeigte sich die unmittelbare Reaktion der Bürste auf die Veränderung in ihrer Umgebung. In diesem Zusammenhang diskutierte PELTON,¹⁵⁰ dass auch im Falle des hydrophoben Zustands PNIPAm Bürsten niemals vollständig Wasserfrei sind. Folglich ist die Frage nach dem Einfluss der Wasserdampfsorption zur Quellung und der Zustand einer vollständig trockenen Polymerbürste nicht vollständig geklärt. Die Bestimmung des Wassergehaltes und der Sorptionsisotherme sollte demnach Bestandteil weiterführender Forschung sein. Weiter ist, durch Variation der Pfropfdichte, zu untersuchen, ob die von GUMEROV und POTEKIN⁶⁰ postulierte Unabhängigkeit des Quellgrads von der Pfropfdichte auch auf den Einfluss von Wasserdampf auf das Quellverhalten gepfropfter planarer Homo-Bürsten übertragbar ist.

Das Benetzungsverhalten der Dreiphasenkontaktlinie und dem zugehörigen Radius eines liegenden Tropfens als Funktion der Zeit bei unterschiedlichen rel. Luftfeuchtigkeiten zeigte, im Vergleich zum unbeschichteten Referenzsubstrat, ein hochdynamisches Verhalten auf PNIPAm beschichteten Substraten, dessen finiter Tropfenradius mit deutlicher Verzögerung bei gleichem Tropfenvolumen erreicht ist und somit ein signifikant langsames Spreitverhalten aufzeigt. Ebenso so war ein sich farblich abhebender Radius jenseits der Dreiphasenkontaktlinie um den applizierten Tropfen zu beobachten. Es konnte gezeigt werden, dass die partielle Benetzung eines Fluidtropfens auf PNIPAm Bürsten in vier Regime aufgeteilt werden kann:

I Erstkontakt des Fluidtropfens¹⁵⁰

II Kapillardruck¹¹⁸

III Quell-/Imbibitionsprozesse¹⁷²

IV Verdunstung.^{175,176}

PELTON¹⁵⁰ postulierte, dass die momentane Ausrichtung der in PNIPAm befindlichen hydrophoben (Isopropyl-Gruppen, Polymethylen-Rückgrad) bzw. hydrophilen Gruppen (Sauerstoff- und Stickstoffreichen Bereiche) die jeweiligen Eigenschaften der Oberfläche bestimmen. Entsprechend wird die Benetzungskinetik des applizierten Tropfens durch die lokale Ausrichtung der funktionellen Gruppen der PNIPAm Bürste, d.h. durch die lokale Oberflächenenergie, bestimmt und definiert das erste Regime. Analog dem unbeschichteten Substrat zeigt der Verlauf des Kontaktwinkels mit Erreichen eines konstanten Tropfenradius eine lineare Abnahme, die dem von ROWAN^{175,176} beschriebenen Verdunstungsprozess für Systeme mit Gleichgewichtskontaktwinkeln von weniger als 90° entspricht (viertes Regime). SHIOMOTO *et al.*¹⁸¹ beschrieb eine vergleichbare dynamische Ausdehnung der dem degressiven Verlauf

nahekommenden Abfalls des Kontaktwinkels, nach absetzen des Fluidtropfens vor Einsätzen der Verdampfung auf PNIPAm Bürsten, als ein viskos-dominantes Regime, welchem ein trägheitsbestimmtes Regime folgt, durch das Gesetz nach TANNER und postulierten Steigungen von 0.1. Die erreichten Werte von 0.02-0.03 verdeutlichten, dass das Gesetz nach TANNER nicht greift und das signifikant langsamere Spreiten kann nicht ausschließlich durch das Erreichen des Gleichgewichtszustandes des applizierten Tropfens auf PNIPAm Bürsten beschrieben werden kann. FRICKE konnte in diesem Zusammenhang durch numerische Näherungen und Auftragung der experimentell bestimmten Kapillanzahl als Funktion des Kontaktwinkels aufzeigen, dass der langsamere Spreitprozess zusätzlich zum Kapillardruck wirkende Imbibitions-/Quellkräfte bestimmt wird. Die von POSTULKA durchgeführten Messungen im quasi-stationären Zustand zeigten, dass die in PNIPAm Bürsten beschichteten Kapillaren wirkenden Kapillarkräfte im Vergleich weitaus geringer waren als erwartet und bestätigten die Annahme des Einflusses von Quellkräfte und Imbibitionsprozesse.¹⁷² Ein differenzierter mathematischer Zusammenhang und der genaue Übergang zwischen Kapillarkraft und Imbibitions-/Quellkraft als Funktion der rel. Luftfeuchtigkeit konnte zu diesem Zeitpunkt noch nicht hergestellt werden und ist Bestandteil zukünftiger Arbeiten.

Betrachtet man weiter die partielle Benetzung als ganzes auf mit PNIPAm Bürsten unterschiedlicher Molmasse beschichteten Substraten, zeigt sich unabhängig von der rel. Luftfeuchte in allen Benetzungsprofilen ein signifikant langsames Spreitverhalten, im Vergleich zum unbeschichteten Referenzsubstrat. Sowohl die bestimmten makroskopischen Kontaktwinkel der Dreiphasenkontaktlinien als auch die zugehörigen Tropfenradien zeigten bei variierender Molmasse und konstanter rH bzw. bei variierender rH und konstanter Molmasse eine zeitlich ähnliche Dynamik mit geringer Streuung. Betrachtet man die Streckung der Polymerbürste als Funktion der rel. Luftfeuchtigkeit ergibt sich eine prozentuale Zunahme der Bürstenlänge von im Mittel 1.8% zw. 50% und 80% rH und von 0.6%-1.0% bei einem Anstieg von 10% rH. Demnach scheint ein Unterschied in der Bürstenstreckung von im Mittel 1.8% zu gering für eine signifikante Änderung des Benetzungsverhaltens eines Fluidtropfens auf *concentrated* Polymerbürsten zu sein. Davon ausgenommen ist die 190 nm Schicht, welche, sowohl beim Kontaktwinkel als auch im Tropfenradius, zwar ein mit den anderen Schichtdicken vergleichbares Benetzungsverhalten eines liegenden Tropfens aufweist jedoch mit zunehmender rel. Luftfeuchte stark von diesen abweicht. Unter Berücksichtigung des SCF-Modells könnte das abweichende Benetzungsverhalten auf eine topographische Inhomogenität in den Kettenenden mit zunehmendem Abstand zum Substrat begründet liegen. Ebenso ist ein abweichendes Verdunstungsregime denkbar dessen Diskrepanz auf die von GUMEROV und POTEKIN⁶⁰ aufgezeigte inhomogene Verteilung des Lösungsmittels im Polymerfilm mit einer Konzentrationserhöhung an der Polymer-Dampf-Grenzfläche zurückzuführen sein könnte. HÄNNI-CIUNEL *et al.*¹⁷⁷ postulierten in diesem Zusammenhang, dass die Quellung eines auf einer Oberfläche applizierten Polymerfilms das Aufsaugen von Flüssigkeit aus dem Tropfen in die umgebende Region fördert und zu einer Verstärkung der Verdampfungsrate führt. Somit ist durch die erhöhte Wasserinkorporation bei den dickeren Schichten, verglichen mit den dünneren Schichten, eine inhomogene Verteilung des Lösungsmittels im Polymer vorhanden, welche zu einer Variation im Verdunstungsverhalten führt und postuliert einen Imbibitionsprozess. Hier sollten gezielte Verdunstungs- und Kondensationsmessungen Inhalt weiterer Forschung sein, ebenso wie die Differenzierung des makroskopischen zum mikroskopischen Kontaktwinkels. Offen ist weiterhin, ob dies ein systemimmanentes Benetzungsverhalten für PNIPAm Bürsten $x > 200$ nm ist. Bei relativen Luftfeuchten unterhalb von 30% dominieren eindeutig Verdunstungsprozesse gegenüber Quellprozessen das Benetzungsverhalten des applizierten Wassertropfens auf PNIPAm Bürsten.

Schlussfolgernd kann festgehalten werden, dass, unter Voraussetzung eines konstanten Verhältnisses zwischen der aufgenommen Wassermenge zu Polymersegment, die Molmasse kein geeigneter Parameter, um durch Variation beispielsweise Transport zu modulieren, ist.

Weiter wurde der Frage nachgegangen, ob der beobachtete sich farblich abhebende Bereich jenseits der Dreiphasenkontaktlinie, bei Applikation eines Wassertropfens auf PNIPAm Bürsten, und die damit verbundene Variation im Verdunstungsverhalten das Resultat der von ADAMSON *et al.*¹⁰²

beschriebenen Kondensation einer volatilen Flüssigkeit oder ein durch Imbibition hervorgerufener Vorläuferfilm¹⁷³ ist. Es konnte gezeigt werden, dass sowohl die direkte Betrachtung des tropfennahen Bereichs mittels AFM als auch die indirekte Betrachtung, durch Reflexions-Interferenz-Kontrast-mikroskopische Messungen, HILO Aufnahmen und zur Dünnfilmverdampfung, die verstärkte Verdampfungsrate des Fluidtropfens eindeutig das Vorhandensein eines in die Polymerschicht imbibierten Vorläuferfilms aufzeigen. Zusätzlich bewiesen der auffällig hohe Quellgrad im Imbibitionsbereich in unmittelbarer Tropfennähe die theoretischen Arbeiten COHEN-STUART *et al.*²²¹ zum Brückeneffekt. Hierbei wiesen die Polymerbürsten eine maximale Streckung von 101%^{GPC} bzw. 90%^{theo.} gegenüber der Konturlänge (251 nm^{GPC} | 283 nm^{theo.}) auf. Durch Betrachtungen der Schichtdicke vor und nach den Messreihen konnte allerdings die zu erwartende Katastrophentheorie, durch Abreißen der Ketten aufgrund der Zugkraft und damit dem Verlust der ursprünglichen Schichtdicke, nicht bestätigt werden (siehe Kapitel 6.3). Hier wäre die Bestimmung des Elastizitätsmoduls und damit die Bestimmung der aufzuwendenden Zugkraft bis zum Abreißen der Polymerkette von weiterem Interesse für folgende Forschungsarbeiten. Folglich konnte die sich farblich abhebende Quellung der PNIPAm Bürste jenseits der Dreiphasenkontaktlinie von in einem Bereich von 91.9 µm in zwei Regime unterteilt werden:

- (I) **Imbibition:** mit zunehmender Nähe zum applizierten Fluid
- (II) **Luftfeuchte Quellung:** mit zunehmender Entfernung zum applizierten Fluid,

während die Tropfen nahe der Polymerbürsten an der Dreiphasengrenze eine Streckung entgegengesetzt der Entropie erfahren und demnach eine Brücke zur Kontaktlinie Fluid-Gas des Tropfens ausbilden. In Hinblick auf ein tiefergehendes Verständnis des mikrofluidischen Verhaltens des Vorläuferfilms sollen Untersuchungen zur Imbibitionsgeschwindigkeit des Vorläuferfilms basierend auf der Vorstreckung der Polymerbürste, bedingt durch die relative Umgebungsfeuchte, sowie eine Differenzierung der Ursache des Brückeneffekts Bestandteil weiterer Forschung sein.

Ferner erfolgten erste synthetische Schritte zur Vernetzung der Bürsten mit einem polymerisierbaren Ureidopyrimidin-funktionalisiertem Monomer (siehe Kapitel 5.1.4) und Erzeugung einer Gradientenoberfläche. Es konnte gezeigt werden, dass Feinstrukturen durch benachbarte in Kontakt stehende Polymerbürsten und Polymernetzwerke hergestellt werden können und ist eine erste synthetische Basis für nachfolgende Arbeiten. Erste Benetzungsversuche zeigten weiter, dass diese Polymerfilme spannende Benetzungseffekte beim Übergang zwischen den Strukturen aufweisen. Hierbei zeigte sich der postulierte gradientenartige Verlauf des applizierten Fluidtropfens hin zum lokal hydrophilen Areal (Fluidfluss: Netzwerk → Bürste). Der Vergleich mit LI *et al.*^{94,179} (Fluidfluss: Bürste → Netzwerk) veranschaulicht die Diskrepanz des Benetzungsverhaltens vergleichbarer Polymersysteme und verdeutlichte, dass das lokal hydrophile Areal Systemimmanent ist und nicht pauschal verallgemeinert werden kann. In diesem Zusammenhang ist in folgenden Arbeiten die Frage nach dem Einfluss des Vernetzermoleküls, der Art der Vernetzung, der Vernetzungsdichte und damit verbunden die Ausbreitungsgeschwindigkeit des Vorläuferfilms, dem Gradienten und dem Benetzungsverhalten als Funktion der rel. Luftfeuchtigkeit zu klären. Ebenso sollte der Aspekt von komplexen Fluiden wie ionischen Flüssigkeiten nicht ungeachtet bleiben.

10 Experimenteller Teil

10.1 Allgemeine Arbeitstechniken

Die im Folgenden aufgeführten Experimente wurden, sofern nicht anderweitig gekennzeichnet, in einer Inertgasatmosphäre (Stickstoff 5.0, Argon 5.0) mittels gängiger SCHLENK-Techniken durchgeführt. Die hierfür verwendeten Gerätschaften und Reaktionsgefäße wurden zuvor im Ölpumpenvakuum ($P \approx 10^{-2}$ mbar) ausgeheizt und nach erfolgter Abkühlung auf Raumtemperatur mit Schutzgas befüllt.

Die Überführung von flüssigen Substanzen, Lösungen sowie Lösungsmitteln erfolgte unter Verwendung von mit Argon gespülten Polyethylenspritzen mit Edelstahlkanülen. Zum Erreichen von Arbeitstemperaturen unterhalb der Raumtemperatur wurden flüssiger Stickstoff (-196°C), sowie die Mischung Eis/Wasser (0°C) zur Kühlung verwendet.

Die für die Reaktion in *p.a.*-Qualität erworbenen Lösungsmittel wurden zur Gewährleistung einer Reaktionsführung unter Feuchtigkeitsausschluss in einer Stickstoffatmosphäre über elementarem Natrium und Benzophenon (Toluol, THF) getrocknet und vor Verwendung frisch destilliert. Kommerziell erhältliches Triethylamin, DCM und DMSO wurden in einer Stickstoffatmosphäre über Calciumhydrid aufbewahrt und vor Gebrauch über Molekularsieb (4 \AA) in ein SCHLENK-Gefäß mit Teflonspindelhahn destilliert.

Die in *p.a.*-Qualität erworbenen Lösungsmittel Aceton, Cyclohexan, Eisessig, Ethylacetat, Ethanol, DMF Diethylether und n-Hexan wurden ohne weitere Aufreinigung verwendet. Das für die Polymerisation verwendete Ultra-Reinstwasser ($18.2\text{ M}\Omega\text{ cm}$ bei 25°C) wurde jeweils frisch der *Synergy*[®] UV-System MERCK MILLIPORE Anlage entnommen. Die für die Polymerisation verwendeten Lösungsmittel wurden 3-mal mittels *freeze pump thaw*-Methode mit anschließender 30 min Einleitung von Argon entgast. Die perdeutierten Lösungsmittel CDCl_3 und $\text{DMSO-}d_6$ wurden getrocknet erworben und ohne weitere Aufreinigung verwendet.

Das kommerziell erhältliche Kupfer-I-chlorid wurde mittels Eisessig und Ethanol aufgereinigt und in einer Argonatmosphäre aufbewahrt. Zur Entfernung des Inhibitors wurde das Monomer NIPAm aus Toluol/nHexan (1:4) kristallisiert und Styrol über neutralem Aluminiumoxid chromatographischen gereinigt und unter Argonatmosphäre in einem Schlenkgefäß bei -20°C aufbewahrt.

Die präparativen chromatographischen Trennungen wurden als Niederdruck-Säulenchromatographie²²⁵ unter Verwendung von Kieselgel 60 (Korngröße 0.04 mm - 0.063 mm , Siebweite 230-400 mesh) der Firma MACHERY-NAGEL durchgeführt. Die Laufmittelzusammensetzungen sind im Folgenden als Volumenverhältnisse (v/v) angegeben.

10.2 Charakterisierung und Analytik der Verbindungen

NMR-Spektroskopie

Die NMR-spektroskopischen Messungen der Verbindungen erfolgten in perdeutierten Lösungsmitteln an den angeführten NMR-Spektrometern der Firma BRUKER durch die Serviceeinheit NMR-Abteilung der Technischen Universität Darmstadt:

Avance-300 (^1H : 300.1 MHz, ^{13}C : 75.4 MHz, ^{29}Si : 59.6 MHz)

Avance-500 (^1H : 500.1 MHz, ^{13}C : 125.8 MHz, ^{29}Si : 99.3 MHz)

Tabelle 10.1: Referenzwerte verwendeter deuterierter Lösungsmittel in ppm.²²⁶²²⁷

Lösungsmittel	d(^1H)	d($^{13}\text{C}^1\text{H}$)
Chloroform- <i>d</i> (CDCl_3)	7.26	77.16
Dimethylsulfoxid- <i>d</i> ₆ (DMSO- <i>d</i> ₆)	2.50	39.52

Als interner Standard diene bei ^1H -Messungen und bei ^{13}C -Messungen das Restsignal des jeweiligen unvollständig deuterierten Lösungsmittels (siehe Tabelle 10.1). Die im Folgenden aufgeführten chemischen Verschiebungen δ werden in ppm, die Kopplungskonstanten J in Hz und die Multiplizitäten der Signale durch die Abkürzungen s (Singulett), d (Dublett), t (Triplet), vtr (virtuelles Triplet), q (Quartett), qi (Quintett), m (Multipllett), br (verbreitert) und n.b. (nicht beobachtet) angegeben.

Ellipsometrie

Die ellipsometrischen Messungen erfolgten an einem Null-Ellipsometer der Firma ACCURION (*Nano-film EP³-SE*) mit einem *continuous wave* Dioden Laser der Wellenlänge $\lambda = 658 \text{ nm}$ im Einfallswinkel von 40° to 68° als Einzonennmessung. Die apparente Schichtdicke wurde aus den gemessenen Winkeln Ψ und Δ mittels einem dreischichtigen Substrat/organische Schicht/Umgebungsmodell (*EP4* Software) berechnet, wobei eine isotrope und homogene Polymerbürste angenommen wurde. Für die Schichten wurden die Brechungsindices von $n_{\text{Polymer}} = 1.5$, $n_{\text{Wasser}} = 1.33$, $n_{\text{Silizium}} = 3.7$ bei variablen Absorptionskoeffizienten herangezogen. Messungen unter definierter Luftfeuchte wurde mit dem Hygrometer HM 8709 Hygrosens erreicht. Die relative Luftfeuchte von 15-90% wurde manuell mittels *Regul'Hum* Software des ACEflow controllers bei einer Flussrate von 5.0 L min^{-1} eingestellt.

Kontaktwinkel-Goniometrie

Die Untersuchung des Benetzungsverhaltens erfolgte an einem Kontaktwinkelmessgerät der Firma DATAPHYSICS (*OCA 35*) mittels des statischen Kontaktwinkels an einem liegenden Wassertropfen ($2 \mu\text{L}$ Tropfenvolumen) unter konstanten Umgebungsbedingungen (relative Luftfeuchte $50 \pm 2\%$, Temperatur $23 \pm 1^\circ\text{C}$). Zur Bestimmung der Kontaktwinkel wurde die YOUNG-LAPLACE-Methode durch Anpassung der Tropfenform mit Hilfe des Approximationsalgorithmus der *Scan 20* Software herangezogen.

Rasterkraftmikroskopie (AFM)

Schichtdicken und Rauigkeitsmessungen erfolgten am Rasterkraftmikroskop *Dimension Icon* der Firma BRUKER im Tapping Mode[®] mit PPP-ZEHR Cantilever (NANOANDMORE; Federkonstante 27 N m^{-1} , Resonanzfrequenz 130 kHz). Zur Abschätzung der Filmdicke wurden Teile der Beschichtung mittels Skalpell abgetragen. Messungen unter Feuchtigkeitseinfluss zur Bestimmung des Imbibitionsradius wurden von Dr. C. Dietz (AK Stark /TU Da) im Peakforce Mode mit SCANASYST-FLUID+ Cantilever (BRUKER; Federkonstante 0.7 N m^{-1} , Resonanzfrequenz 150 kilohertz) durchgeführt. Die

Volumenquellung der Polymerbürsten wurde von A. Bell (AK Stark /TU Da) unter Verwendung einer Flüssigkeitszelle bestimmt. Die Bestimmung des Kontaktwinkels mittels AFM erfolgte im Tapping Mode[®] durch Dr. R. Geissler (AK v. Klitzing /TU Da) am Rasterkraftmikroskop *AFM MFP 3D* der Firma ASYLUM RESEARCH unter Verwendung von Olympus AC-160 TS Cantilever, welcher mit Trichloro(1H,1H,2H,2H-perfluorooctyl)silan silanisiert wurden. Die Auswertung der Messdaten erfolgte mit der Software *NanoScope 8.15* und *Gwyddion 2.55*.

Weißlichtinterferometer

Die Bestimmung der Rauigkeit erfolgte an einem Weißlichtinterferometer der Firma ZYGO (*NewView 6300 Specifications*). Es wurde das 10x Objektiv mit einer *Scan length* von 100 µm verwendet.

Gelpermeationschromatographie (GPC)

Die Messungen der Molmassen der freien Polymere und deren Molekulargewichtsverteilung (D) wurden von Dipl.Ing.(FH) H. Herbert (AK Biesalski /TU Darmstadt) an einem modular aufgebauten GPC-System der Firma AGILENT TECHNOLOGIES (*1200 Series*) mit Lichtbrechungsdetektor (*RID 35 Grad*) und PSS Degaser durchgeführt. Zur besseren Separation wurde der Hauptsäule *GRAM Linear 10 HS* die Vorsäule *GRAM 10 VS* vorgeschaltet. Alle Messungen wurden bei 25 °C mit einer Flussrate von 1.0 mL min⁻¹ in DMF mit 0.02 M LiCl als Eluent durchgeführt. Die probenspezifische Kalibrierung erfolgte mittels PMMA Standard (PSS).

Einzelmolekülfluoreszenzspektroskopie

Die Fluoreszenz-mikroskopischen Aufnahmen erfolgten durch Dr. M. Langhans am SMD-Setup der Arbeitsgruppe Meckel (TU Darmstadt) mittels Öl-Immersionsobjektiv (CFI Apochromat TIRF 100x/1.49). Die Bestrahlung der Probe erfolgte mittels Laser der continuous wave Sapphire Festkörper-Laser der Wellenlänge $\lambda = 488$ nm im Einfallswinkel von 10.2° (HILO) bei einer Belichtungszeit von 10 ms. Es wurden 5000 Bilder pro Messung aufgenommen.

Infrarotspektroskopie (IR)

Die IR-spektroskopischen Messungen erfolgten an einem Infrarotspektrometer der Firma PERKIN ELMER (*Spectrum One*) mit MIR-Detektor mittels *universal attenuated total reflection* (UATR) Probenaufsatz. Die Verbindungen wurden dabei direkt auf die ATR-Zelle aufgebracht. Die aufgeführten Absorptionsbanden werden in Wellenzahlen ν der Einheit cm⁻¹ mit folgenden Abkürzungen für die Intensitäten s (strong = stark), m (medium = mittel) und w (weak = schwach) angegeben. Der Aufnahmebereich der Spektren betrug 4000 cm⁻¹-600 cm⁻¹. Die IRRAS-Messungen erfolgten mittels *80Spec*-Einheit mit Ge-Polarisator der Firma PIKE durch *p*-polarisiertes Licht im steifen Einfallswinkel von 80°.

Digitale Datenverwaltung und Analyse

Die Auswertung der in Kooperation aufgenommenen Kontaktwinkelmessreihen wurde mit dem von M. Heinz (TTD /TU Da) im Rahmen seiner Dissertation entworfenen MatLab Algorithmus DENISE unter Variation des Threshold value, der edge detection methode und des contact angle boundary(MatLab2018b von MathWorks), sowie mit Hilfe des von Dr. M. Fricke (MMA /TU Da) zur Verfügung gestellten Python-Scripts für Jupyter Notebook (Project Jupyter) durchgeführt. Des Weiteren wurden Microsoft Excel 2016 (Microsoft Corporation) und OriginPro 9.0 (OriginLab Corporation) verwendet um die erhobenen Daten graphisch darzustellen und zu verarbeiten.

10.3 Chemikalien

Aceton	Roth, 99 %
Allylamin	Alfa Aesar, 98 %
Aluminiumoxid neutral	Sigma Aldrich
3-Aminopropyltriethoxysilan (APTES)	Acros Organics, 99 %
α -Bromoisobutyryl bromid	TCI, >98.0 %
Butylamin	Alfa Aesar, 99 %
Celite® 545	Roth
Cyclohexan	Merck
Dichlormethan (DCM)	Fisher Scientific, >99 %
Diethylether	Sigma Aldrich, >99 %
Dimethylchlorsilan	Sigma Aldrich, 98 %
<i>N,N</i> -Dimethylformamid (DMF)	fischer scientific, 99.8 % anhydrous
Dimethylsulfoxid (DMSO)	Sigma Aldrich, 99.9 %
2,6-Di-tert-butylphenol	Alfa Aesar, 98 %
1-Dodecanthiol (NDM)	Sigma Aldrich, 98 %
Ethanol	Fisher Scientific, 99 % anhydrous
Ethylacetat	Acros Organics, 90 %
Fluoresceinisothiocyanat (FITC)	Sigma Aldrich, >90 %
<i>n</i> -Hexan	Acros Organics, >99 %
11-Hydroxyundecan-1-thiol	Acros Organics, 97 %
Kaliumcarbonat	Grüssig, 99 %
Kupfer-I-chlorid	Sigma Aldrich, >97 %
2-Isocyanatoethylmethacrylat (ICEMA)	ABCR, 98 %
Tris[2-(dimethylamino)ethyl]amin (Me6TREN)	Alfa Aesar, 99 %
6-Methylisocytosin (MIS)	Alfa Aesar, 98.0 %
Magnesiumsulfat	Grüssig, 99 %
11-Mercapto-1-undecanol (MUD)	Sigma Aldrich, 97 %
2-Mercaptoethanol (BME)	Sigma Aldrich, >99 %
Molekularsieb	Roth 3Å / 4Å
Natriumsulfat	Acros Organics, 99 %
<i>N</i> -Isopropylacrylamide (NIPAm)	TCI, >98.0 %
2-Nitrobenzylchlorid	Acros Organics, 95 %
10 % Platin auf Aktivkohle	Fluka Analytical
Tetrahydrofuran (THF)	Roth, >99.5 %
Triethylamin	Alfa Aesar, 99 %
Toluol	Acros Organics, 99.85 % anhydrous

10.4 Materialien

Siliziumwafer (P/Bor-dotiert <100>)	Si-Mat
Deckgläser- high Precision (24x50 mm, 170 ± 5 µm, No. 1.5H)	Roth
Flachkapillaren VitroTubes™ (BxHxL 4.0x0.2x100 mm)	VitroCom

IR-transparente Substrate (CaF₂ Einkristall mit einem 1 µm Chrom/Chromnitrit-Doppel-schicht) bereitgestellt durch Teilprojekt A01 des Sonderforschungsbereichs 1194.

10.5 Synthesevorschriften und analytische Daten

10.5.1 Darstellung niedermolekularer Verbindungen

Synthese von 2-Bromo-*N*-butyl-2-methylpropanamid (3)

Zu einer Lösung aus Butylamin (3.0 mL, 30.4 mmol, 1.0 Äq) und Triethylamin (4.2 mL, 30.3 mmol, 1.0 Äq) in Dichlormethan (60 mL) wurde bei 0 °C über einen Zeitraum von 30 min α -Bromoisobutyrylbromid (4.5 mL, 36.4 mmol, 1.3 Äq) getropft. Das Reaktionsgemisch wurde zunächst 30 min bei 0 °C und anschließend über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Die Suspension wurde mittels Glasfritte vom farblosen Präzipitat abgetrennt und das farblose Filtrat mit deionisiertem Wasser (3 mL \times 20 mL) gewaschen. Anschließend wurde die organische Phase über Natriumsulfat getrocknet und das Filtrat nach Abtrennung des Trockenmittels am Rotationsverdampfer zu einem leicht gelblichen Öl mit einer Ausbeute von 90% eingengt.

$^1\text{H-NMR}$ (300.0 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 6.73 (br s, 1H, -NH), 3.25 (t, 2H, $^3J=7.1$ Hz, $-\text{CH}_2\text{NH}$), 1.94 (s, 6H, $-\text{CH}_3\text{CBr}$) 1.51 (m, 2H, $-\text{CH}_2$), 1.35 (m, 2H, $-\text{CH}_2$), 0.92 (t, 3H, $^3J=7.3$ Hz, $-\text{CH}_3$).

Synthese von *N*-Allyl-2-bromo-2-methylpropanamid (6)

Zu einer auf 0 °C gekühlten Vorlage aus Allylamin (4.5 mL, 59.9 mmol, 1.0 Äq) und Triethylamin (8.3 mL, 59.9 mmol, 1.0 Äq) in DCM (30 mL) wurde eine 8.4 M Lösung aus α -Bromoisobutyrylbromid (6.2 mL, 50.2 mmol, 0.8 Äq) in DCM (6 mL) über einen Zeitraum von 40 min getropft. Das Präzipitat wurde abfiltriert und das Filtrat mit deionisiertem Wasser (3 mL \times 20 mL) gewaschen. Die organische Phase wurde mit Natriumsulfat getrocknet, abfiltriert und bis zur Trockene eingengt. Es wurde ein orangefarbenes Öl mit einer Ausbeute von 62% erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (300.0 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 6.81 (br s, 1H, -NH), 5.85 (m, 1H, -CH), 5.19 (m, 2H, $=\text{CH}_2$), 3.88 (tt, 2H, $^3J=5.6$ Hz, $^4J=1.6$ Hz, $-\text{NCH}_2$), 1.98 (s, 6H, $-\text{CH}_3$).

Synthese von 2-Bromo-*N*-(3-(chlorodimethylsilyl)propyl)-2-methylpropanamid (8)

Eine Vorlage aus *N*-Allyl-2-bromo-2-methylpropanamid (5.8 g, 28.1 mmol, 1.0 Äq) und 10% Pt/C (20 mg) wurde mit Dimethylchlorsilan (24.5 mL, 220.1 mmol, 7.8 Äq) versetzt. Der Reaktionsansatz refluxierte bei 50 °C über Nacht. Nach beendeter Reaktionszeit wurde der Katalysator unter Verwendung einer Schlenkfritte und Celite vom Reaktionsgemisch abgetrennt und mit DCM (10 mL) gewaschen. Das Filtrat wurde unter zur Hilfenahme einer Arbeitskühlfalle im Ölpumpenvakuum bis zur Trockene eingengt. Es kam zur Ausbildung eines farblosen wachsartigen Feststoffes mit einer Ausbeute von 87%.

$^1\text{H-NMR}$ (500.0 MHz, $\text{DMSO}-d_6$): δ [ppm] = 8.06 (br t, 1H, $^3J=5.5$ Hz, -NH), 3.04 (q, 2H, $^3J=12.9$ Hz, $^4J=6.9$ Hz, $-\text{NCH}_2$), 1.85 (s, 6H, CH_3), 1.42 (m, 2H, $-\text{CH}_2$), 0.46 (m, 2H, $-\text{SiCH}_2$), 0.02 (s, 6H, $-\text{SiCH}_3$).

Synthese von UpyA

Bei 150 °C wurde zu einer Lösung von 6-Methylisocytosin (1.0 g, 7.9 mmol, 1.0 Äq) in DMSO (8 mL) 2-Isocyanatoethylmethacrylat (1.3 mL, 8.9 mmol 1.12 Äq) zugegeben. Nach erfolgter Zugabe wurde das Reaktionsgemisch zur Vermeidung einer Polymerisation mittels Eisbad gekühlt. Der entstandene farblose Feststoff wurde durch eine Glasfritte abgetrennt und mit Cyclohexan (3 mL \times 15 mL) gewaschen. Die flüchtigen Bestandteile wurden im Ölpumpenvakuum entfernt. Produkt farbloses Pulver mit 93% Ausbeute.

$^1\text{H-NMR}$ (300.0 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 12.97 (br s, 1H, $-\text{NHC}(\text{CH}_3)$), 11.95 (br s, 1H, $-\text{NHC}=\text{N}$), 10.50 (br s, 1H, $-\text{CH}_2\text{NHCO}$), 6.18 (q, 1H, $^3J=1.6$ Hz, $^4J=0.8$ Hz, $\text{CHH}_{\text{cis}}=\text{C}$), 5.78 (q, 1H, $^3J=1.5$ Hz,

$^4J=0.9$ Hz, $-\text{NHC}(\text{CH}_3)=\text{CHCO}$), 5.54 (t, 1H, $^3J=1.5$ Hz, $\text{CHH}^{\text{trans}}=\text{C}$), 4.27 (t, 2H, $^3J=5.8$ Hz, $-\text{COOCH}_2$), 3.58 (q, 2H, $^3J=11.0$ Hz, $^4J=5.5$ Hz, $-\text{COOCH}_2\text{CH}_2\text{NH}$), 2.61 (s, 3H, $-\text{NHC}(\text{CH}_3)=\text{C}$), 1.93 (q, 3H, $^3J=1.5$ Hz, $^4J=0.0$ Hz, $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)$).

Synthese von NB-UPyA

Unter Lichtausschluss wurde 2-Nitrobenzylchlorid (0.7 g, 4.39 mmol, 1.2 Äq) zu einer Lösung aus UPyA (1.00 g, 3.57 mmol, 1.0 Äq), 2,6-Di-tert-butylphenol (0.02 g, 0.07 mmol, 0.2 Äq) und Kaliumcarbonat (0.99 g, 7.15 mmol, 2.0 Äq) in DMF (20 mL) zugegeben. Der Reaktionsansatz wurde für 12 h auf 90 °C erwärmt. Das Reaktionsgemisch wurde darauffolgend mit 200 mL deionisiertem Wasser gequenchet, mit Ethylacetat (5 mL \times 50 mL) extrahiert, die vereinigten organischen Phasen über Magnesiumsulfat getrocknet und das Filtrat nach Abtrennung des Trockenmittels am Rotationsverdampfer eingengt. Die säulenchromatographische Reinigung (DCM/EE 1:1 \rightarrow DCM/EE 10:1 mit $R_f \approx 0.5$) des Rückstands ergab NB-UPyA als dunkelroten Feststoff. (Ausbeute: 52%)

$^1\text{H-NMR}$ (300.0 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 9.39 (br s, 1H, $-\text{NHC}=\text{N}$), 8.11 (d, 1H, ArH 27), 7.65 (m, 2H, ArH 25/26), 7.50 (m, 1H, ArH 24), 7.10 (br s, 1H, $-\text{CH}_2\text{NHCO}$), 6.28 (s, 1H, ArH 3), 6.14 (br s, 1H, $\text{CHH}_{\text{cis}}=\text{C}$), 5.73 (s, 2H, ArCH_2), 5.56 (t, 1H, $^3J=1.6$ Hz, $\text{CHH}_{\text{trans}}=\text{C}$), 4.30 (t, 2H, $^3J=5.5$ Hz, $-\text{CH}_2\text{O}$), 3.68 (q, 2H, $^3J=11.2$ Hz, $^4J=5.6$ Hz, $-\text{NHCH}_2$), 2.35 (s, 3H, ArCH_3), 1.94 (t, 3H, $^3J=1.27$ Hz, $-\text{CH}_3$).

10.5.2 Immobilisierung niedermolekularer Verbindungen auf Oberflächen

Die Beschichtung der darstellten Systeme erfolgte auf kommerziell erhältlichen Siliziumwafer, Deckgläser, Flachkapillaren und CaF_2 -Einkristalle. Letztere wurden zusätzlich mit 80 nm Gold beschichtet. Zur Reinigung wurden die Substrate zunächst 30 min mit Aceton *p.a.* und Ethanol *p.a.* im Ultraschallbad gesäubert und folgend mit RF Plasma (*Femto*-Plasmaanlage der Firma DIENER ELECTRONICS, Deutschland) über einen Zeitraum von 1 min bzw. 20 min für Flachkapillaren bei 100 W behandelt. Zur Gewährleistung einer Monoschicht wurden die Substrate vor Charakterisierung mit 50 mL des jeweiligen Lösemittels sowie Ethanol *p.a.* gespült und im Stickstoffstrom getrocknet.

Die Immobilisierung des ATRP Initiators auf Siliziumwafer und Glas Substraten erfolgte aus einer 10 mM toluolischen Lösung aus 2-Bromo-*N*-(3-(chlorodimethylsilyl)propyl)-2-methylpropan-amid (**6**) und Triethylamin (1:1) in Argonatmosphäre unter Ausschluss von Feuchtigkeit mit einer Beschichtungsdauer von 24 h. Der Immobilisierung des ATRP Initiators auf Gold Substraten ging eine Beschichtung mit Mercaptoethanol aus einer 1 mM ethanolische Lösung für 24 h voraus.

Die Immobilisierung von 11-Hydroxyundecan-1-thiol auf Gold Substraten zur Realisierung definierter Kontaktwinkel erfolgte aus einer 1 mM ethanolische Lösung für eine Beschichtungsdauer von 30 min.

Die Immobilisierung von APTES auf Flachkapillaren erfolgte aus einer 1 mM toluolischen Lösung aus APTES und Triethylamin (1:1) in Argonatmosphäre unter Ausschluss von Feuchtigkeit bei 80 °C mit einer Beschichtungsdauer von 4 h.

10.5.3 Polymerisation von *N*-Isopropylacrylamid auf planaren Substraten

Die Polymerisation erfolgte zeitabhängig mit fester Konzentration von 1.33 M NIPAm in DMF, H₂O oder DMF/H₂O (4:1), sowie unter Variation der Konzentration bei konstanter Polymerisationszeit ($t = 4$ h). Der Reaktionsansatz wurde 3x mittels *freeze pump thaw*-Methode mit anschließender 30 min Einleitung von Argon entgast. Zum Erhalt von freiem Polymer für folgende GPC Analysen wurde dem Reaktionsansatz vor dem Entgasen freier Initiator (**3**) zugegeben bzw. für die SI-ATRP mit Initiator (**6**) adherierte Substrate nach dem Entgasungsvorgang hinzugefügt. Zur Initialisierung der Polymerisation wurde die Katalysatorlösung, bestehend aus Kupfer(I)chlorid und Me₆TREN im jeweiligen Lösungsmittel, in die Monomerlösung überführt. In Anlehnung an MATYJASZEWSKI *et al.*¹⁴² wurden folgende Verhältnisse gewählt: NIPAm/Ini/Cu^ICl/Me₆TREN 1000:1:10:10.

Nicht angebondenes Polymer wurde durch Soxhlet-Extraktion 4 h in THF von den Substraten entfernt. Der Reaktionsabbruch der Polymerlösung erfolgte durch Überführen in flüssigen Stickstoff bzw. entnehmen der Oberfläche. Folgend wurde die Polymerlösung zum Entfernen niedermolekularer Bestandteile 3x bis zur Trockene im Hochvakuum eingengt, in DCM aufgenommen und aus Diethylether gefällt. Der Katalysator wurde durch chromatographische Reinigung über neutralem Aluminiumoxid entfernt.

Tabelle 10.2: Vergleich der Schichtdicken der hergestellten PNIPAm Bürsten bei konstanter Polymerisationszeit (240 min).

Nr.	M /molL ⁻¹	Lösungsmittel	Polymerisationszeit / min	Schichtdicke / nm
1	1.13	DMF	240	24
2	1.21	DMF	240	27
3	1.31	DMF	240	41
4	1.35	DMF	240	50
5	0.45	H ₂ O	240	17
6	0.98	H ₂ O	240	31
7	1.13	H ₂ O	240	467
8	1.37	H ₂ O	240	867
9	1.53	H ₂ O	240	967
10	1.68	H ₂ O	240	135
11	1.79	H ₂ O	240	145
12	2.73	H ₂ O	240	202
13	1.21	DMF/H ₂ O	240	44
14	1.23	DMF/H ₂ O	240	50
15	1.48	DMF/H ₂ O	240	62
16	1.89	DMF/H ₂ O	240	90
17	2.34	DMF/H ₂ O	240	109
18	2.83	DMF/H ₂ O	240	127
19	3.35	DMF/H ₂ O	240	142
20	4.73	DMF/H ₂ O	240	192

Tabelle 10.3: Vergleich der mittels GPC bestimmten Molmassen der hergestellten PNIPAm Bürsten bei konstanter Monomerkonzentration (1.33 mol L^{-1}).

<i>Nr.</i>	M /molL⁻¹	Lösungsmittel	Polymerisationszeit / min	M_N /gmol⁻¹
1	1.33	DMF	120	23000
2	1.33	DMF	195	28000
3	1.33	DMF	240	31000
4	1.33	DMF	330	32000
5	1.33	DMF	365	35000
6	1.33	DMF	420	34000
7	1.33	DMF	478	36000
8	1.33	DMF	4320	34000
9	1.33	H ₂ O	10	58000
10	1.33	H ₂ O	20	59000
11	1.33	H ₂ O	30	76000
12	1.33	H ₂ O	40	80000
13	1.33	H ₂ O	50	84000
14	1.33	H ₂ O	60	77000
15	1.33	H ₂ O	90	71000
16	1.33	H ₂ O	120	70000
17	1.33	H ₂ O	150	87000
18	1.33	H ₂ O	180	80000
19	1.33	H ₂ O	210	93000
20	1.33	H ₂ O	240	85000
21	1.33	DMF/H ₂ O	24	61000
22	1.33	DMF/H ₂ O	61	80000
23	1.33	DMF/H ₂ O	128	88000
24	1.33	DMF/H ₂ O	153	87000
25	1.33	DMF/H ₂ O SI-ATRP	30	47000
26	1.33	DMF/H ₂ O SI-ATRP	60	51000
27	1.33	DMF/H ₂ O SI-ATRP	125	77000
28	1.33	DMF/H ₂ O SI-ATRP	185	94000

10.5.4 Polymerisation von *N*-Isopropylacrylamid-co-NB-UPyA auf planaren Oberflächen

Die Polymerisation erfolgte zeitabhängig mit fester Konzentration von 1.33 M NIPAm mit 0.1 mol% NB-UPyA in DMF/H₂O (4:1). Der Reaktionsansatz wurde 3x mittels *freeze pump thaw*-Methode mit anschließender 30 min Einleitung von Argon entgast. Zum Erhalt von freiem Polymer für folgende GPC Analysen wurde dem Reaktionsansatz vor dem Entgasen freier Initiator (**3**) zugegeben bzw. für die SI-ATRP mit Initiator (**6**) adherierte Substrate nach dem Entgasungsvorgang hinzugefügt. Zur Initialisierung der Polymerisation wurde die Katalysatorlösung, bestehend aus Kupfer(I)chlorid und Me₆TREN im jeweiligen Lösungsmittel, in die Monomerlösung überführt.

Nicht angebundenes Polymer wurde durch Soxhlet-Extraktion 4 h in THF von den Substraten entfernt. Der Reaktionsabbruch der Polymerlösung erfolgte durch Überführen in flüssigen Stickstoff bzw. entnehmen der Oberfläche. Folgend wurde die Polymerlösung zum Entfernen niedermolekularer Bestandteile 3x bis zur Trockene im Hochvakuum eingengt, in DCM aufgenommen und aus Diethylether gefällt. Der Katalysator wurde durch chromatographische Reinigung über neutralem Aluminiumoxid entfernt.

Tabelle 10.4: Vergleich der mittels GPC bestimmten Molmassen der hergestellten PNIPAm-co-NB-UPyA Bürsten bei konstanter Monomerkonzentration (1.33 mol L⁻¹).

Nr.	M /molL ⁻¹	Lösungsmittel	Polymerisationszeit / min	M _N /gmol ⁻¹
1	1.33	DMF/H ₂ O	30	86000
2	1.33	DMF/H ₂ O	60	110000
3	1.33	DMF/H ₂ O	120	140000

Zur Photovernetzung des Polymerfilms und somit zum Erhalt eines oberflächengebundenen Polymernetzwerkes wurde die Photoschutzgruppe durch UV-Bestrahlung (365 nm, 8 J cm⁻² in einer Spectra Physics UV-Kammer abgespalten und durch Soxhlet-Extraktion 4 h in THF entfernt.

Literaturverzeichnis

- [1] Kamaljit Singh, Michael Jung, Martin Brinkmann, and Ralf Seemann. Capillary-dominated fluid displacement in porous media. *Annual Review of Fluid Mechanics*, 51(1):429–449, jan 2019.
- [2] Charles W. Extrand. Origins of wetting. *Langmuir*, 32(31):7697–7706, jul 2016.
- [3] Edward Bormashenko. *Wetting of real surfaces*. De Gruyter, Berlin Boston, 2019.
- [4] Wolfgang Hilber. Stimulus-active polymer actuators for next-generation microfluidic devices. *Applied Physics A*, 122(8), jul 2016.
- [5] Steven R. Meyers and Mark W. Grinstaff. Biocompatible and bioactive surface modifications for prolonged in vivo efficacy. *Chemical Reviews*, 112(3):1615–1632, oct 2011.
- [6] Holger Becker and Claudia Gärtner. Polymer microfabrication technologies for microfluidic systems. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 390(1):89–111, nov 2007.
- [7] Wei-Liang Chen, Roselynn Cordero, Hai Tran, and Christopher K. Ober. 50th anniversary perspective: Polymer brushes: Novel surfaces for future materials. *Macromolecules*, 50(11):4089–4113, may 2017.
- [8] Akihiro Nishiguchi, Hang Zhang, Sjören Schweizerhof, Marie Friederike Schulte, Ahmed Mourran, and Martin Möller. 4d printing of a light-driven soft actuator with programmed printing density. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 12(10):12176–12185, feb 2020.
- [9] Caster Advincula, Brittain. *Polymer Brushes*. John Wiley & Sons, 2004.
- [10] Raphael Barbey, Laurent Lavanant, Dusko Paripovic, Nicolas Schuewer, Caroline Sugnaux, Stefano Tugulu, and Harm-Anton Klok. Polymer brushes via surface-initiated controlled radical polymerization: Synthesis, characterization, properties, and applications. *Chemical Reviews*, 109(11):5437–5527, nov 2009.
- [11] B Zhao and W.J Brittain. Polymer brushes: surface-immobilized macromolecules. *Progress in Polymer Science*, 25(5):677–710, jun 2000.
- [12] O. Prucker and J. Rühe. Mechanism of radical chain polymerizations initiated by azo compounds covalently bound to the surface of spherical particles. *Macromolecules*, 31(3):602–613, feb 1998.
- [13] Kazuhiro Fujiki, Munenori Sakamoto, Akira Yoshida, and Hiroshi Maruyama. Radical grafting from glass fiber surface: Graft polymerization of vinyl monomers initiated by azo groups introduced onto the surface. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 37(13):2121–2128, jul 1999.
- [14] J. Gregory. Polymers at interfaces, by g. j. fleer, m. a. cohen stuart, j. m. h. m. scheutjens, t. cosgrove and b. vincent. chapman and hall, london. *Polymer International*, 36(1):102–102, jan 1995.
- [15] M.A.Cohen Stuart, G.J. Fleeer, J. Lyklema, W. Norde, and J.M.H.M. Scheutjens. Adsorption of ions, polyelectrolytes and proteins. *Advances in Colloid and Interface Science*, 34:477–535, jan 1991.
- [16] Henrica G. M. Van de Steeg, Martinus A. Cohen Stuart, Arie De Keizer, and Bert H. Bijsterbosch. Polyelectrolyte adsorption: a subtle balance of forces. *Langmuir*, 8(10):2538–2546, oct 1992.

- [17] P. Auroy, L. Auvray, and L. Leger. Building of a grafted layer. 1. role of the concentration of free polymers in the reaction bath. *Macromolecules*, 24(18):5158–5166, sep 1991.
- [18] Liliane Léger, Elie Raphaël, and Hubert Hervet. Surface-anchored polymer chains: Their role in adhesion and friction. In *Polymers in Confined Environments*, pages 185–225. Springer Berlin Heidelberg, 1999.
- [19] Richard Laible and Karl Hamann. Polyreaktionen an pigmentoberflächen. VI. mitteilung: Radikalisch initiierte polyreaktionen an SiO₂-oberflächen. *Angewandte Makromolekulare Chemie*, 48(1):97–133, nov 1975.
- [20] K. Hamann, R. Laible, and J. Horn. Polymer reactions on solid surfaces. In *Adhesion Science and Technology*, pages 93–105. Springer US, 1975.
- [21] Dusko Paripovic and Harm-Anton Klok. Improving the stability in aqueous media of polymer brushes grafted from silicon oxide substrates by surface-initiated atom transfer radical polymerization. *Macromolecular Chemistry and Physics*, 212(9):950–958, mar 2011.
- [22] Yuwei Gu, Julia Zhao, and Jeremiah A. Johnson. Polymernetzwerke: Von kunststoffen und gelen zu porösen gerüsten. *Angewandte Chemie*, 132(13):5054–5085, jan 2020.
- [23] Jürgen Rühle Wolfgang Knoll Oswald Prucker, Christoph A. Naumann and Curtis W. Frank. Photochemical attachment of polymer films to solid surfaces via monolayers of benzophenone derivatives. *J Am Chem Soc* 121, 38, 8766–8770, 1999.
- [24] Qiaohong Liu and Jason L. Locklin. Photocross-linking kinetics study of benzophenone containing zwitterionic copolymers. *ACS Omega*, 5(16):9204–9211, apr 2020.
- [25] Yoshihito Tanaka, Michelle R. Bond, and Jennifer J. Kohler. Photocrosslinkers illuminate interactions in living cells. *Molecular BioSystems*, 4(6):473, 2008.
- [26] Jiayi Cui, Dapeng Wang, Kaloian Koyanov, and Aránzazu del Campo. 2-ureido-4-pyrimidinone-based hydrogels with multiple responses. *ChemPhysChem*, 14(13):2932–2938, aug 2013.
- [27] Hao Sun, Hui Hui Lee, Idriss Blakey, Bronwin Dargaville, Traian V. Chirila, Andrew K. Whittaker, and Sean C. Smith. Multiple hydrogen-bonded complexes based on 2-ureido-4[1h]-pyrimidinone: A theoretical study. *The Journal of Physical Chemistry B*, 115(38):11053–11062, sep 2011.
- [28] Baolei Zhu, Manuel Noack, Remi Merindol, Christopher Barner-Kowollik, and Andreas Walther. Light-adaptive supramolecular nacre-mimetic nanocomposites. *Nano Letters*, 16(8):5176–5182, jul 2016.
- [29] David C. Duffy, J. Cooper McDonald, Olivier J. A. Schueller, and George M. Whitesides. Rapid prototyping of microfluidic systems in poly(dimethylsiloxane). *Analytical Chemistry*, 70(23):4974–4984, dec 1998.
- [30] Kenichi Nagase, Masayuki Yamato, Hideko Kanazawa, and Teruo Okano. Poly(n-isopropylacrylamide)-based thermoresponsive surfaces provide new types of biomedical applications. *Biomaterials*, 153:27–48, jan 2018.
- [31] P Somasundaran. *Encyclopedia of surface and colloid science*. Marcel Dekker, New York, 2004.
- [32] Rasim Alosmanov, Karol Wolski, and Szczepan Zapotoczny. Grafting of thermosensitive poly(n-isopropylacrylamide) from wet bacterial cellulose sheets to improve its swelling-drying ability. *Cellulose*, 24(1):285–293, nov 2016.
- [33] Debashish Mukherji, Carlos M. Marques, Torsten Stuehn, and Kurt Kremer. Depleted depletion drives polymer swelling in poor solvent mixtures. *Nature Communications*, 8(1), nov 2017.

-
- [34] Michael Rubinstein. *Polymer physics*. Oxford University Press, Oxford New York, 2003.
- [35] Lue and Kiselev. STAR POLYMERS IN GOOD SOLVENTS FROM DILUTE TO CONCENTRATED REGIMES: CROSSOVER APPROACH. *Condensed Matter Physics*, 5(1):73, 2002.
- [36] Werner Kuhn. Über die gestalt fadenförmiger moleküle in lösungen. *Kolloid-Zeitschrift*, 68(1):2–15, feb 1934.
- [37] Werner Kuhn. Beziehungen zwischen molekülgröße, statistischer molekülgestalt und elastischen eigenschaften hochpolymerer stoffe. *Kolloid-Zeitschrift*, 76(3):258–271, sep 1936.
- [38] Paul J. Flory. Thermodynamics of high polymer solutions. *The Journal of Chemical Physics*, 9(8):660–660, aug 1941.
- [39] Paul J. Flory. Statistical mechanics of swelling of network structures. *The Journal of Chemical Physics*, 18(1):108–111, jan 1950.
- [40] Maurice L. Huggins. Solutions of long chain compounds. *The Journal of Chemical Physics*, 9(5):440–440, may 1941.
- [41] Maurice L. Huggins. Some properties of solutions of long-chain compounds. *The Journal of Physical Chemistry*, 46(1):151–158, jan 1942.
- [42] Maurice L. Huggins. Theory of solutions of high polymers1. *Journal of the American Chemical Society*, 64(7):1712–1719, jul 1942.
- [43] C. A. Finch. *Chemistry and technology of water-soluble polymers*. Springer Science+Business Media, New York, 1983.
- [44] R Appel, T.W Zerda, C Wang, and Z Hu. Direct observation of interfacial profiles of polymer gels during the phase transition by raman microimaging. *Polymer*, 42(4):1561–1566, feb 2001.
- [45] M. Biesalski and J. Rühe. Scaling laws for the swelling of neutral and charged polymer brushes in good solvents. *Macromolecules*, 35(2):499–507, jan 2002.
- [46] Didier Long, Armand Ajdari, and Ludwik Leibler. How do grafted polymer layers alter the dynamics of wetting? *Langmuir*, 12(6):1675–1680, jan 1996.
- [47] Pik Yin Lai and Avi Halperin. Polymer brush at high coverage. *Macromolecules*, 24(17):4981–4982, aug 1991.
- [48] Shinpei Yamamoto, Muhammad Ejaz, Yoshinobu Tsujii, and Takeshi Fukuda. Surface interaction forces of well-defined, high-density polymer brushes studied by atomic force microscopy. 2. effect of graft density. *Macromolecules*, 33(15):5608–5612, jul 2000.
- [49] M. Aubouy, G. H. Fredrickson, P. Pincus, and E. Raphael. End-tethered chains in polymeric matrixes. *Macromolecules*, 28(8):2979–2981, apr 1995.
- [50] Terence Cosgrove, Timothy Heath, Boudewijn Van Lent, Frans Leermakers, and Jan Scheutjens. Configuration of terminally attached chains at the solid/solvent interface: self-consistent field theory and a monte carlo model. *Macromolecules*, 20(7):1692–1696, jul 1987.
- [51] S. T. Milner, T. A. Witten, and M. E. Cates. Theory of the grafted polymer brush. *Macromolecules*, 21(8):2610–2619, aug 1988.
- [52] Ekaterina B Zhulina, Oleg V Borisov, and Victor A Priamitsyn. Theory of steric stabilization of colloid dispersions by grafted polymers. *Journal of Colloid and Interface Science*, 137(2):495–511, jul 1990.
- [53] A. N. Semenov. Contribution to the theory of microphase layering in block-copolymer melts. *Sov. Phys. JETP*, 61, 733–742, 1985.
-

- [54] A.M. Skvortsov, I.V. Pavlushkov, A.A. Gorbunov, Ye.B. Zhulina, O.V. Borisov, and V.A. Pryamitsyn. Structure of densely grafted polymeric monolayers. *Polymer Science U.S.S.R.*, 30(8):1706–1715, jan 1988.
- [55] Michael P. Weir and Andrew J. Parnell. Water soluble responsive polymer brushes. *Polymers*, 3(4):2107–2132, dec 2011.
- [56] Arnav Chhabra, Ravitej R. Kanapuram, Tae Jin Kim, Jianxin Geng, Alexandre K. da Silva, Christopher W. Bielawski, and Carlos H. Hidrovo. Humidity effects on the wetting characteristics of poly(n-isopropylacrylamide) during a lower critical solution transition. *Langmuir*, 29(25):8116–8124, jun 2013.
- [57] Ben A. Humphreys, Joshua D. Willott, Timothy J. Murdoch, Grant B. Webber, and Erica J. Wanless. Specific ion modulated thermoresponse of poly(n-isopropylacrylamide) brushes. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 18(8):6037–6046, 2016.
- [58] S. Sanjuan, P. Perrin, N. Pantoustier, and Y. Tran. Synthesis and swelling behavior of pH-responsive polybase brushes. *Langmuir*, 23(10):5769–5778, may 2007.
- [59] Casey J. Galvin and Jan Genzer. Swelling of hydrophilic polymer brushes by water and alcohol vapors. *Macromolecules*, 49(11):4316–4329, may 2016.
- [60] R. A. Gumerov and I. I. Potemkin. Swelling of planar polymer brushes in solvent vapors. *Polymer Science, Series C*, 60(S1):66–75, nov 2018.
- [61] Enas M. Ahmed. Hydrogel: Preparation, characterization, and applications: A review. *Journal of Advanced Research*, 6(2):105–121, mar 2015.
- [62] K. Dušek and W. Prins. Structure and elasticity of non-crystalline polymer networks. In *Advances in Polymer Science*, pages 1–102. Springer-Verlag, 1969.
- [63] Ferenc Horkay and Miklós Zrinyi. Deswelling of gels induced by unidirectional compression. In *Biological and Synthetic Polymer Networks*, pages 449–460. Springer Netherlands, 1988.
- [64] Paul J. Flory and John Rehner. Statistical mechanics of cross-linked polymer networks II. swelling. *The Journal of Chemical Physics*, 11(11):521–526, nov 1943.
- [65] Sperling. *Physical Polymer Science 4e*. John Wiley & Sons, 2005.
- [66] Ryan Toomey, Daniel Freidank, and Jürgen Rühle. Swelling behavior of thin, surface-attached polymer networks. *Macromolecules*, 37(3):882–887, feb 2004.
- [67] Susan Daniel and Manoj K. Chaudhury. Rectified motion of liquid drops on gradient surfaces induced by vibration. *Langmuir*, 18(9):3404–3407, apr 2002.
- [68] Susan Daniel, Sanjoy Sircar, Jill Gliem, and Manoj K. Chaudhury. Ratcheting motion of liquid drops on gradient surfaces†. *Langmuir*, 20(10):4085–4092, may 2004.
- [69] Nadjoua Moumen, R. Shankar Subramanian, and John B. McLaughlin. Experiments on the motion of drops on a horizontal solid surface due to a wettability gradient. *Langmuir*, 22(6):2682–2690, mar 2006.
- [70] Junchao Wang, Yijun Cao, Guosheng Li, Yingwei Wang, Shulei Li, and Yinfei Liao. Determination of dynamic wetting behavior using different methods. *Colloid and Polymer Science*, 298(6):595–602, apr 2020.
- [71] Kerstin Koch, Bharat Bhushan, and Wilhelm Barthlott. Diversity of structure, morphology and wetting of plant surfaces. *Soft Matter*, 4(10):1943, 2008.
- [72] O. V. Voinov. Hydrodynamics of wetting. *Fluid Dynamics*, 11(5):714–721, 1977.

-
- [73] R. G. Cox. The dynamics of the spreading of liquids on a solid surface. part 1. viscous flow. *Journal of Fluid Mechanics*, 168(-1):169, jul 1986.
- [74] Y.D. Shikhmurzaev. The moving contact line on a smooth solid surface. *International Journal of Multiphase Flow*, 19(4):589–610, aug 1993.
- [75] A. Johner and C. M. Marques. Can a polymer brush trap a wetting layer? *Physical Review Letters*, 69(12):1827–1830, sep 1992.
- [76] P.G. De Gennes. Scaling theory of polymer adsorption. *Journal de Physique*, 37(12):1445–1452, 1976.
- [77] F. Léonforte and M. Müller. Statics of polymer droplets on deformable surfaces. *The Journal of Chemical Physics*, 135(21):214703, dec 2011.
- [78] Robert W. Style and Eric R. Dufresne. Static wetting on deformable substrates, from liquids to soft solids. *Soft Matter*, 8(27):7177, 2012.
- [79] Liz I. S. Mensink, Jacco H. Snoeijer, and Sissi de Beer. Wetting of polymer brushes by polymeric nanodroplets. *Macromolecules*, 52(5):2015–2020, feb 2019.
- [80] Longquan Chen, Günter K. Auernhammer, and Elmar Bonaccorso. Short time wetting dynamics on soft surfaces. *Soft Matter*, 7(19):9084, 2011.
- [81] Longquan Chen, Elmar Bonaccorso, and Martin E. R. Shanahan. Inertial to viscoelastic transition in early drop spreading on soft surfaces. *Langmuir*, 29(6):1893–1898, jan 2013.
- [82] Hans-Jürgen Butt, Rüdiger Berger, Werner Steffen, Doris Vollmer, and Stefan A. L. Weber. Adaptive wetting—adaptation in wetting. *Langmuir*, 34(38):11292–11304, aug 2018.
- [83] Uwe Thiele and Simon Hartmann. Gradient dynamics model for drops spreading on polymer brushes.
- [84] Meiwen Cao, Yu Wang, Xuzhi Hu, Haoning Gong, Ruiheng Li, Henry Cox, Jing Zhang, Thomas A. Waigh, Hai Xu, and Jian Ren Lu. Reversible thermoresponsive peptide–PNIPAM hydrogels for controlled drug delivery. *Biomacromolecules*, 20(9):3601–3610, jul 2019.
- [85] R. Zhang, K. Graf, and R. Berger. Swelling of cross-linked polystyrene spheres in toluene vapor. *Applied Physics Letters*, 89(22):223114, nov 2006.
- [86] Li Chen, Mingjie Liu, Ling Lin, Tong Zhang, Jie Ma, Yanlin Song, and Lei Jiang. Thermal-responsive hydrogel surface: tunable wettability and adhesion to oil at the water/solid interface. *Soft Matter*, 6(12):2708, 2010.
- [87] Hamed Gharekhani, Ali Olad, Abdolreza Mirmohseni, and Ahmad Bybordi. Superabsorbent hydrogel made of NaAlg-g-poly(AA-co-AAm) and rice husk ash: Synthesis, characterization, and swelling kinetic studies. *Carbohydrate Polymers*, 168:1–13, jul 2017.
- [88] M. K. Chaudhury and G. M. Whitesides. How to make water run uphill. *Science*, 256(5063):1539–1541, jun 1992.
- [89] H. P. Greenspan. On the motion of a small viscous droplet that wets a surface. *Journal of Fluid Mechanics*, 84(01):125, jan 1978.
- [90] M. Grunze. SURFACE SCIENCE:driven liquids. *Science*, 283(5398):41–42, jan 1999.
- [91] Cornelius T. Leondes. *MEMS/NEMS Handbook – Techniques and Application*. Springer US, 2006.
-

- [92] Jun-Jie Huang, Haibo Huang, and Xinzhu Wang. Numerical study of drop motion on a surface with stepwise wettability gradient and contact angle hysteresis. *Physics of Fluids*, 26(6):062101, jun 2014.
- [93] J. B. McLaughlin, S. S. Saravanan, N. Moumen, and R. S. Subramanian. Molecular dynamics simulations of drop motion on uniform and non-uniform solid surfaces. In *Fluid Mechanics and Its Applications*, pages 109–118. Springer Netherlands.
- [94] Ang Li, Edmondo M. Benetti, Davide Tranchida, Jarred N. Clasohm, Holger Schoenherr, and Nicholas D. Spencer. Surface-grafted, covalently cross-linked hydrogel brushes with tunable interfacial and bulk properties. *Macromolecules*, 44(13):5344–5351, jul 2011.
- [95] Chelsea M. Magin, Scott P. Cooper, and Anthony B. Brennan. Non-toxic antifouling strategies. *Materials Today*, 13(4):36–44, apr 2010.
- [96] William J. Brittain and Sergiy Minko. A structural definition of polymer brushes. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 45(16):3505–3512, 2007.
- [97] J. Couet and M. Biesalski. Surface-initiated ATRP of N-isopropylacrylamide from initiator-modified self-assembled peptide nanotubes. *Macromolecules*, 39(21):7258–7268, oct 2006.
- [98] Sander Klemme. *Untersuchung des Quellungsverhaltens oberflächengebundener Polyelektrolyte im elektrischen Feld mittels Ellipsometrie*. Der Andere Verlag, Uelvesbuell, 2015.
- [99] Gerd Habenicht. *Kleben*. Springer-Verlag GmbH, 2008.
- [100] Wulff Possart Claus Bischof. *Adhäsion – Theoretische und experimentelle Grundlagen*. Akademie-Verlag, Berlin, 1983.
- [101] Thomas Young. III. an essay on the cohesion of fluids. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London*, 95:65–87, dec 1805.
- [102] Alice P. Gast Arthur W. Adamson. *Physical Chemistry of Surfaces*. WILEY, 1997.
- [103] Francoise Brochart-Wyart, Pierre-Gilles de Gennes, and David Quéré. *Capillarity and Wetting Phenomena*. Springer-Verlag GmbH, 2003.
- [104] Willi H. Hager. Wilfrid noel bond and the bond number. *Journal of Hydraulic Research*, 50(1):3–9, jan 2012.
- [105] Hailong Liu and Guoxin Cao. Effectiveness of the young-laplace equation at nanoscale. *Scientific Reports*, 6(1), apr 2016.
- [106] P. G. de Gennes. Wetting: statics and dynamics. *Reviews of Modern Physics*, 57(3):827–863, jul 1985.
- [107] C.N.C Lam, N. Kim, D. Hui, D.Y. Kwok, M.L. Hair, and A.W. Neumann. The effect of liquid properties to contact angle hysteresis. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 189(1-3):265–278, sep 2001.
- [108] Murtada A. Elhaj, M. Enamul Hossain, Syed A. Imtiaz, and Greg F. Naterer. Hysteresis of wettability in porous media: a review. *Journal of Petroleum Exploration and Production Technology*, 10(5):1897–1905, apr 2020.
- [109] G. D. Nadkarni and S. Garoff. Reproducibility of contact line motion on surfaces exhibiting contact angle hysteresis. *Langmuir*, 10(5):1618–1623, may 1994.
- [110] Leonard W. Schwartz. Hysteretic effects in droplet motions on heterogeneous substrates: direct numerical simulation. *Langmuir*, 14(12):3440–3453, jun 1998.

-
- [111] Leonard W. Schwartz, R. Valery Roy, Richard R. Eley, and Stanislaw Petrash. Dewetting patterns in a drying liquid film. *Journal of Colloid and Interface Science*, 234(2):363–374, feb 2001.
 - [112] Simon Brandon and Abraham Marmur. Simulation of contact angle hysteresis on chemically heterogeneous surfaces. *Journal of Colloid and Interface Science*, 183(2):351–355, nov 1996.
 - [113] M. Bracke, F. Voeght, and P. Joos. The kinetics of wetting: the dynamic contact angle. In *Progress in Colloid & Polymer Science*, pages 142–149. Steinkopff, 1988.
 - [114] S. Daniel. Fast drop movements resulting from the phase change on a gradient surface. *Science*, 291(5504):633–636, jan 2001.
 - [115] M. E.R. Shanahan. Wetting dynamics with variable interfacial tension. *Oil & Gas Science and Technology*, 56(1):83–88, jan 2001.
 - [116] R. Shankar Subramanian, Nadjoua Moumen, and John B. McLaughlin. Motion of a drop on a solid surface due to a wettability gradient. *Langmuir*, 21(25):11844–11849, dec 2005.
 - [117] J. B. Brzoska, F. Brochard-Wyart, and F. Rondelez. Motions of droplets on hydrophobic model surfaces induced by thermal gradients. *Langmuir*, 9(8):2220–2224, aug 1993.
 - [118] Mathis Fricke, Beatrice Fickel, Maximilian Hartmann, Dirk Gründing, Markus Biesalski, and Dieter Bothe. A geometry-based model for spreading drops applied to drops on a silicon wafer and a swellable polymer brush film.
 - [119] <https://www.dataphysics-instruments.com/Downloads/12-Verschiedene-Methoden-Konturauswertung.pdf>; 13.11.2020 - 16:53 Uhr.
 - [120] M.K. Smit and J.W. Verhoof. Accuracy analysis in multiple angle of incidence ellipsometry. *Thin Solid Films*, 189(2):193–203, aug 1990.
 - [121] K. Vedam. Spectroscopic ellipsometry: a historical overview. *Thin Solid Films*, 313-314:1–9, feb 1998.
 - [122] P. Drude. Ueber oberflächenschichten. II. theil. *Annalen der Physik*, 272(4):865–897, 1889.
 - [123] <http://dodo.fb06.fh-muenchen.de/herberg/texte/geraete/ellipsometer-theorie.pdf>; 30.08.2015 - 08:48 Uhr.
 - [124] Harland Tompkins. *Handbook of ellipsometry*. William Andrew Pub. Springer, Norwich, NY Heidelberg, Germany, 2005.
 - [125] Eugene Hecht. *Optik*. Oldenbourg, Muenchen, Wien, 2005.
 - [126] Clemens Schaefer Ludwig Bergmann. *Lehrbuch der Experimentalphysik Bd.3 Optik*. Gruyter, Walter de GmbH, 2004.
 - [127] W. Lukosz and P. Pliska. Determination of thickness and refractive index of SiO₂ films on silicon wafers using an abbe refractometer. *Optics Communications*, 85(5-6):381–384, oct 1991.
 - [128] Chi Wu and Shuiqin Zhou. Laser light scattering study of the phase transition of poly(n-isopropylacrylamide) in water. 1. single chain. *Macromolecules*, 28(24):8381–8387, nov 1995.
 - [129] Ulrich Kilian. *Lexikon der Physik*. Spektrum, Akad. Verl, HeidelbergBerlin, 2000.
 - [130] Jan Müller. *Optimierung der organisch-anorganischen Grenzschichten in organischen Feldefektttransistoren mit selbstanordnenden Monoschichten höherer Chalkogenide*. PhD thesis, Universität Hamburg, 2007.
-

- [131] J. Christopher Love, Lara A. Estroff, Jennah K. Kriebel, Ralph G. Nuzzo, and George M. Whitesides. Self-assembled monolayers of thiolates on metals as a form of nanotechnology. *Chemical Reviews*, 105(4):1103–1170, apr 2005.
- [132] L H Dubois and R G Nuzzo. Synthesis, structure, and properties of model organic surfaces. *Annual Review of Physical Chemistry*, 43(1):437–463, oct 1992.
- [133] Nariye Cavusoglu Ataman and Harm-Anton Klok. Degrafting of poly(poly(ethylene glycol) methacrylate) brushes from planar and spherical silicon substrates. *Macromolecules*, 49(23):9035–9047, nov 2016.
- [134] Thomas Leitner, Jürgen Kattner, and Helmuth Hoffmann. Infrared reflection spectroscopy of thin films on highly oriented pyrolytic graphite. *Applied Spectroscopy*, 57(12):1502–1509, dec 2003.
- [135] K. T. Queeney, N. Herbots, Justin M. Shaw, V. Atluri, and Y. J. Chabal. Infrared spectroscopic analysis of an ordered si/SiO₂ interface. *Applied Physics Letters*, 84(4):493–495, jan 2004.
- [136] K. T. Queeney, M. K. Weldon, J. P. Chang, Y. J. Chabal, A. B. Gurevich, J. Sapjeta, and R. L. Opila. Infrared spectroscopic analysis of the si/SiO₂ interface structure of thermally oxidized silicon. *Journal of Applied Physics*, 87(3):1322–1330, feb 2000.
- [137] Norman A. Lapin and Yves J. Chabal. Infrared characterization of biotinylated silicon oxide surfaces, surface stability, and specific attachment of streptavidin. *J. Phys. Chem. B*, 113, 25, 8776–8783, 2009.
- [138] P. Hoffmann. *Fourier-Transform-IR-spektroskopische Charakterisierung der Oberfläche von hoch-dispersem Siliciumdioxid*. PhD thesis, Universität-Gesamthochschule Siegen, 1986.
- [139] Nesrine Aissaoui, Latifa Bergaoui, Jessem Landoulsi, Jean-François Lambert, and Souhir Boujday. Silane layers on silicon surfaces: Mechanism of interaction, stability, and influence on protein adsorption. *Langmuir*, 28(1):656–665, dec 2011.
- [140] Koji Yamauchi, Jeremy R. Lizotte, and Timothy E. Long. Thermoreversible poly(alkyl acrylates) consisting of self-complementary multiple hydrogen bonding. *Macromolecules*, 36(4):1083–1088, feb 2003.
- [141] Shinpei Yamamoto, Yoshinobu Tsujii, and Takeshi Fukuda. Glass transition temperatures of high-density poly(methyl methacrylate) brushes. *Macromolecules*, 35(16):6077–6079, jul 2002.
- [142] <https://www.cmu.edu/maty/atrp-how/monomers/other-monomers.html>; 20.03.2017 - 9:53 Uhr.
- [143] Pierre-Eric Millard, Nathalie C. Mougin, Alexander Böker, and Axel H. E. Müller. Controlling the fast ATRP of n-isopropylacrylamide in water. In *ACS Symposium Series*, pages 127–137. American Chemical Society, aug 2009.
- [144] Jianding Ye and Ravin Narain. Water-assisted atom transfer radical polymerization of N-isopropylacrylamide: Nature of solvent and temperature. *The Journal of Physical Chemistry B*, 113(3):676–681, jan 2009.
- [145] K. A. Armistead. *Macromolecules : synthesis, order and advanced properties*. Springer-Verlag, Berlin New York, 1992.
- [146] Inga Lilge and Holger Schönherr. Covalently cross-linked poly(acrylamide) brushes on gold with tunable mechanical properties via surface-initiated atom transfer radical polymerization. *European Polymer Journal*, 49(8):1943–1951, aug 2013.

-
- [147] Stefan Karpitschka, Anupam Pandey, Luuk A. Lubbers, Joost H. Weijs, Lorenzo Botto, Siddhartha Das, Bruno Andreotti, and Jacco H. Snoeijer. Liquid drops attract or repel by the inverted cheerios effect. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 113(27):7403–7407, jun 2016.
- [148] J. C. Charmet and P. G. de Gennes. Ellipsometric formulas for an inhomogeneous layer with arbitrary refractive-index profile. *Journal of the Optical Society of America*, 73(12):1777, dec 1983.
- [149] P.G. de Gennes. Polymers at an interface a simplified view. *Advances in Colloid and Interface Science*, 27(3-4):189–209, jul 1987.
- [150] Robert Pelton. Poly(n-isopropylacrylamide) (PNIPAM) is never hydrophobic. *Journal of Colloid and Interface Science*, 348(2):673–674, aug 2010.
- [151] Shifeng Guo, Robert Quintana, Marco Cirelli, Zi Siang Desmond Toa, Vivek Arjunan Vasantha, E. Stefan Kooij, Dominik Jańczewski, and G. Julius Vancso. Brush swelling and attachment strength of barnacle adhesion protein on zwitterionic polymer films as a function of macromolecular structure. *Langmuir*, 35(24):8085–8094, may 2019.
- [152] Patrick Beines. *Synthese und Charakterisierung einer Hydrogelmatrix für die Multianalyt-Sensorik*. PhD thesis, Johannes Gutenberg-Universität Mainz, 2007.
- [153] Mordechai Sokuler, Guenter K. Auernhammer, Marcel Roth, Chuanjun Liu, Elmar Bonacurro, and Hans-Juergen Butt. The softer the better: Fast condensation on soft surfaces. *Langmuir*, 26(3):1544–1547, feb 2010.
- [154] S. M. Kilbey H. Watanabe and M. Tirrell. A scaling model for osmotic energy of polymer brushes. *Macromolecules*, 33, 24, 9146–9151, 2000.
- [155] Thomas Frank Christoph Zürcher. *Bauphysik*. Vdf Hochschulverlag AG, 2018.
- [156] J G Powles. On the validity of the kelvin equation. *Journal of Physics A: Mathematical and General*, 18(9):1551–1560, jun 1985.
- [157] Möller U. Kießl, K. Zur berechnung des feuchteverhaltens von bauteilen aus holz und holzwerkstoffen. *Holz als Roh- und Werkstoff volume 47, pages317–322*, 1989.
- [158] James E. Mark. *The Polymer Data Handbook*. OXFORD UNIV PR, 2009.
- [159] Adnan Kahlil. *Dissertation unveröffentlicht*. PhD thesis, Technische Universität Darmstadt, 2021.
- [160] Friedrich R. Schwarzl. *Polymermechanik*. Springer Berlin Heidelberg, 1990.
- [161] Charles Carraher. *Seymour/Carraher’s polymer chemistry*. M. Dekker, New York, 2003.
- [162] Hartwig M. Künzel. *Verfahren zur ein- und zweidimensionalen Berechnung des gekoppelten Wärme- und Feuchtetransports in Bauteilen mit einfachen Kennwerten*. PhD thesis, Universität Stuttgart, 1994.
- [163] Markus Hanika. *Zur Permeation durch aluminiumbedampfte Polypropylen- und Polyethylenterephthalatfolien*. PhD thesis, Technische Universität München, 2004.
- [164] Sara V. Orski, Richard J. Sheridan, Edwin P. Chan, and Kathryn L. Beers. Utilizing vapor swelling of surface-initiated polymer brushes to develop quantitative measurements of brush thermodynamics and grafting density. *Polymer*, 72:471–478, aug 2015.
- [165] N. I. Baurova. Use of catastrophe theory for calculating the sudden failure of joints involving polymers. *Theoretical Foundations of Chemical Engineering*, 43(3):345–348, jun 2009.
-

- [166] Herbert Schröder. *Einführung in die Katastrophentheorie*. 2017.
- [167] Malcolm Mackley. Stretching polymer chains. *Rheologica Acta*, 49(5):443–458, feb 2010.
- [168] Robert Gilmore. *Catastrophe theory for scientists and engineers*. Dover Publications, New York, 1993.
- [169] A. Amirfazli, D.Y. Kwok, J. Gaydos, and A.W. Neumann. Line tension measurements through drop size dependence of contact angle. *Journal of Colloid and Interface Science*, 205(1):1–11, sep 1998.
- [170] V. S. Vesselovsky and V. N. Pertzov. Adhesion of air bubbles to the solidsurface. *Zh. Fiz. Khim*, vol. 8, pp. 245–259, 1936.
- [171] Krassimir D. Danov, Rumyana D. Stanimirova, Peter A. Kralchevsky, Krastanka G. Marinova, Simeon D. Stoyanov, Theodorus B.J. Blijdenstein, Andrew R. Cox, and Eddie G. Pelan. Adhesion of bubbles and drops to solid surfaces, and anisotropic surface tensions studied by capillary meniscus dynamometry. *Advances in Colloid and Interface Science*, 233:223–239, jul 2016.
- [172] Beatrice Fickel, Niels Postulka, Maximilian Hartmann, Dirk M. Gründing, Maximilian Nau, Tobias Meckel, and Markus Biesalski. Changes of meniscus shapes and capillary rise heights under hypergravity. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, page 125688, oct 2020.
- [173] W.B. Hardy. III. the spreading of fluids on glass. *The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science*, 38(223):49–55, jul 1919.
- [174] C. Bourges-Monnier and M. E. R. Shanahan. Influence of evaporation on contact angle. *Langmuir*, 11(7):2820–2829, jul 1995.
- [175] S. M. Rowan, G. McHale, M. I. Newton, and M. Toorneman. Evaporation of microdroplets of three alcohols. *The Journal of Physical Chemistry B*, 101(8):1265–1267, feb 1997.
- [176] S. M. Rowan, M. I. Newton, and G. McHale. Evaporation of microdroplets and the wetting of solid surfaces. *The Journal of Physical Chemistry*, 99(35):13268–13271, aug 1995.
- [177] Katarzyna Hänni-Ciunel, Gerhard H. Findenegg, and Regine von Klitzing. Water contact angle on polyelectrolyte-coated surfaces: Effects of film swelling and droplet evaporation. *Soft Materials*, 5(2-3):61–73, dec 2007.
- [178] L H Tanner. The spreading of silicone oil drops on horizontal surfaces. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 12(9):1473–1484, sep 1979.
- [179] E. Q. Li, I. U. Vakarelski, and S. T. Thoroddsen. Probing the nanoscale: the first contact of an impacting drop. *Journal of Fluid Mechanics*, 785, nov 2015.
- [180] Romain Lhermerout and Kristina Davitt. Contact angle dynamics on pseudo-brushes: Effects of polymer chain length and wetting liquid. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 566:148–155, apr 2019.
- [181] Shohei Shiimoto, Kazuo Yamaguchi, and Motoyasu Kobayashi. Time evolution of precursor thin film of water on polyelectrolyte brush. *Langmuir*, 34(35):10276–10286, aug 2018.
- [182] H. S. Grewal, Hong Nam Kim, Il-Joo Cho, and Eui-Sung Yoon. Role of viscous dissipative processes on the wetting of textured surfaces. *Scientific Reports*, 5(1), sep 2015.
- [183] Konrad E. R. Boettcher and Peter Ehrhard. Ausbreitung und stabilität dünner tropfen auf einer rotierenden temperierten platte. *Chemie Ingenieur Technik*, 84(1-2):138–144, dec 2011.

-
- [184] S. F. Kistler. *Hydrodynamics of wetting*, chapter Wettability, page 311–430. Marcel Dekker, New York, 1993.
- [185] Richard L Hoffman. A study of the advancing interface. i. interface shape in liquid—gas systems. *Journal of Colloid and Interface Science*, 50(2):228–241, feb 1975.
- [186] Mathis Fricke. *Mathematical modeling and Volume-of-Fluid based simulation of dynamic wetting*. PhD thesis, Technische Universität Darmstadt, 2020.
- [187] Binyu Zhao, Youquan Jia, Yi Xu, Elmar Bonaccorso, Xu Deng, Günter K. Auernhammer, and Longquan Chen. What can probing liquid–air menisci inside nanopores teach us about macroscopic wetting phenomena? *ACS Applied Materials & Interfaces*, 13(5):6897–6905, feb 2021.
- [188] Robert W. Style, Anand Jagota, Chung-Yuen Hui, and Eric R. Dufresne. Elastocapillarity: Surface tension and the mechanics of soft solids. *Annual Review of Condensed Matter Physics*, 8(1):99–118, mar 2017.
- [189] David A. Martin and Erwin A. Vogler. Immersion depth independent computer analysis of wilhelmy balance hysteresis curves. *Langmuir*, 7(2):422–429, feb 1991.
- [190] Paul D. Swenson, Geza Horvath-Szabo, Wael Abdallah, and Dmitry Eskin. A novel centrifugal method for wettability characterization of granulates. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 50(9):5565–5574, may 2011.
- [191] O.B Sheynin. Laplace’s theory of errors. *Arch. Hist. Exact Sci.* 17, 1–61, 1977.
- [192] C.W. Extrand and Sung In Moon. Measuring contact angles inside of capillary tubes with a tensiometer. *Journal of Colloid and Interface Science*, 431:200–203, oct 2014.
- [193] Soyoun Son, Li Chen, Qinqun Kang, Dominique Derome, and Jan Carmeliet. Contact angle effects on pore and corner arc menisci in polygonal capillary tubes studied with the pseudopotential multiphase lattice boltzmann model. *Computation*, 4(1):12, feb 2016.
- [194] Htet H Kyaw, Salim H Al-Harhi, Azzouz Sellai, and Joydeep Dutta. Self-organization of gold nanoparticles on silanated surfaces. *Beilstein Journal of Nanotechnology*, 6:2345–2353, dec 2015.
- [195] Emily Asenath Smith and Wei Chen. How to prevent the loss of surface functionality derived from aminosilanes. *Langmuir*, 24(21):12405–12409, nov 2008.
- [196] Jose L. Garcia-Cordero, Lourdes Basabe-Desmonts, Jens Ducrée, and Antonio J. Ricco. Liquid recirculation in microfluidic channels by the interplay of capillary and centrifugal forces. *Microfluidics and Nanofluidics*, 9(4-5):695–703, mar 2010.
- [197] Inmaculada Ríos-López, Maria Petala, Margaritis Kostoglou, and Thodoris D. Karapantsios. Sessile droplets shape response to complex body forces. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 572:97–106, jul 2019.
- [198] Amin Kazemzadeh, Poo Ganesan, Fatimah Ibrahim, Shuisheng He, and Marc J. Madou. The effect of contact angles and capillary dimensions on the burst frequency of super hydrophilic and hydrophilic centrifugal microfluidic platforms, a CFD study. *PLoS ONE*, 8(9):e73002, sep 2013.
- [199] Ken B. Greiner John R. Gilbert Jun Zeng, Manish Deshpande. Fluidic capacitance model of capillary-driven stop valves. *ASME*, 2000.
- [200] N. Fries and M. Dreyer. The transition from inertial to viscous flow in capillary rise. *Journal of Colloid and Interface Science*, 327(1):125–128, nov 2008.
-

- [201] Pingkeng Wu, Alex D. Nikolov, and Darsh T. Wasan. Capillary rise: Validity of the dynamic contact angle models. *Langmuir*, 33(32):7862–7872, aug 2017.
- [202] Douglas Adams. *Per Anhalter durch die Galaxis Roman*. HeyneHeyne, Muenchen, 2004.
- [203] W Radigan, H Ghiradella, H.L Frisch, H Schonhorn, and T.K Kwei. Kinetics of spreading of glass on fernico metal. *Journal of Colloid and Interface Science*, 49(2):241–248, nov 1974.
- [204] Vladimir Vand. Viscosity of solutions and suspensions. i. theory. *The Journal of Physical and Colloid Chemistry*, 52(2):277–299, feb 1948.
- [205] C. Pathmamanoharan, E. A. Nieuwenhuis, and A. Vrij. Hard sphere properties of swollen latex —viscosity and sedimentation studies. *Colloid and Polymer Science*, 257(9):1005–1006, sep 1979.
- [206] K.H. Albrecht, P. Gaetgens, A. Pries, and M. Heuser. The fahraeus effect in narrow capillaries. *Microvascular Research*, 18(1):33–47, jul 1979.
- [207] J Lyklema. *Fundamentals of interface and colloid science*. Academic Press, London San Diego, California, 2000.
- [208] P. G. De Gennes, X. Hua, and P. Levinson. Dynamics of wetting: local contact angles. *Journal of Fluid Mechanics*, 212(-1):55, mar 1990.
- [209] Daiki Murakami, Motoyasu Kobayashi, Yuji Higaki, Hiroshi Jinnai, and Atsushi Takahara. Swollen structure and electrostatic interactions of polyelectrolyte brush in aqueous solution. *Polymer*, 98:464–469, aug 2016.
- [210] C Poulard, G Guéna, and A M Cazabat. Diffusion-driven evaporation of sessile drops. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 17(49):S4213–S4227, nov 2005.
- [211] Makio Tokunaga, Naoko Imamoto, and Kumiko Sakata-Sogawa. Highly inclined thin illumination enables clear single-molecule imaging in cells. *Nature Methods*, 5(2):159–161, jan 2008.
- [212] Laura D. Hughes, Robert J. Rawle, and Steven G. Boxer. Choose your label wisely: Water-soluble fluorophores often interact with lipid bilayers. *PLoS ONE*, 9(2):e87649, feb 2014.
- [213] Huan Wang and Jeanne E. Pemberton. Effect of solvent quality on laminar slip flow penetration of poly(n-isopropylacrylamide) films with an exploration of the mass transport mechanism. *Langmuir*, 33(30):7468–7478, jul 2017.
- [214] Hua Hu and Ronald G. Larson. Marangoni effect reverses coffee-ring depositions. *The Journal of Physical Chemistry B*, 110(14):7090–7094, apr 2006.
- [215] R. Savino, D. Paterna, and N. Favaloro. Buoyancy and marangoni effects in an evaporating drop. *Journal of Thermophysics and Heat Transfer*, 16(4):562–574, oct 2002.
- [216] Robert D. Deegan, Olgica Bakajin, Todd F. Dupont, Greb Huber, Sidney R. Nagel, and Thomas A. Witten. Capillary flow as the cause of ring stains from dried liquid drops. *Nature*, 389(6653):827–829, oct 1997.
- [217] Yuto Ooi, Itsuo Hanasaki, Daiki Mizumura, and Yu Matsuda. Suppressing the coffee-ring effect of colloidal droplets by dispersed cellulose nanofibers. *Science and Technology of Advanced Materials*, 18(1):316–324, may 2017.
- [218] Saeed Jafari Kang, Vahid Vandadi, James D. Felske, and Hassan Masoud. Alternative mechanism for coffee-ring deposition based on active role of free surface. *Physical Review E*, 94(6), dec 2016.
- [219] Jiapeng Yu, Hao Wang, and Xuan Liu. Direct measurement of macro contact angles through atomic force microscopy. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 57(1):299–303, jan 2013.

-
- [220] Daiki Murakami, Motoyasu Kobayashi, Taro Moriwaki, Yuka Ikemoto, Hiroshi Jinnai, and Atsushi Takahara. Spreading and structuring of water on superhydrophilic polyelectrolyte brush surfaces. *Langmuir*, 29(4):1148–1151, jan 2013.
- [221] M. A. Cohen Stuart, W. M. de Vos, and F. A. M. Leermakers. Why surfaces modified by flexible polymers often have a finite contact angle for good solvents. *Langmuir*, 22(4):1722–1728, feb 2006.
- [222] Romain Lhermerout, Hugo Perrin, Etienne Rolley, Bruno Andreotti, and Kristina Davitt. A moving contact line as a rheometer for nanometric interfacial layers. *Nature Communications*, 7(1), aug 2016.
- [223] Alexander Saal, Patrick M. Seiler, Daniel Rettenmaier, Michael Ade, Ilia V. Roisman, Rüdiger Berger, Hans-Jürgen Butt, and Cameron Tropea. Shuffling gait motion of an aerodynamically driven wall-bound drop. *Physical Review Fluids*, 5(9), sep 2020.
- [224] Hitoshi Suda and Satoshi Yamada. Force measurements for the movement of a water drop on a surface with a surface tension gradient. *Langmuir*, 19(3):529–531, feb 2003.
- [225] W. Clark Still, Michael Kahn, and Abhijit Mitra. Rapid chromatographic technique for preparative separations with moderate resolution. *The Journal of Organic Chemistry*, 43(14):2923–2925, jul 1978.
- [226] Hugo E. Gottlieb, Vadim Kotlyar, and Abraham Nudelman. NMR chemical shifts of common laboratory solvents as trace impurities. *The Journal of Organic Chemistry*, 62(21):7512–7515, oct 1997.
- [227] Gregory R. Fulmer, Alexander J. M. Miller, Nathaniel H. Sherden, Hugo E. Gottlieb, Abraham Nudelman, Brian M. Stoltz, John E. Bercaw, and Karen I. Goldberg. NMR chemical shifts of trace impurities: Common laboratory solvents, organics, and gases in deuterated solvents relevant to the organometallic chemist. *Organometallics*, 29(9):2176–2179, may 2010.

Erklärung

Ich erkläre hiermit, dass ich meine Dissertation selbstständig und nur mit den angegebenen Hilfsmitteln angefertigt und noch keinen Promotionsversuch unternommen habe.

Darmstadt, den 21.05.2021

Beatrice Alexandra Fickel

Erklärung

Ich erkläre hiermit, dass ich die elektronische Version der Doktorarbeit mit der schriftlichen Version übereinstimmt. Die elektronische Version liegt dem Prüfungssektretariat vor.

Darmstadt, den 21.05.2021

Beatrice Alexandra Fickel